Міністерство освіти і науки України
Державний ВНЗ "Національний гірничий університет"

В. В. СОБОЛЄВ
О. С. БАСКЕВИЧ
Є. О. ВАРЕНИК

ЕЛЕКТРОСТИМУЛЬОВАНІ ХІМІЧНІ РЕАКЦІЇ В АТМОСФЕРІ ВУГІЛЬНИХ ШАХТ

(монографія)

Харків
2015

УДК 621.31-213.34
ББК 33н(4Укр)я73
С54

Рекомендовано до друку ученою радою
Державного ВНЗ «Національний гірничий університет»
(протокол № 4 від 28 квітня 2015 р.)

Рецензент:
Голінько В.І. – д.т.н., професор, завідувач кафедри аерології і охорони праці Державного вищого навчального закладу «Національний гірничий університет»

С54 **Соболєв В.В., Баскевич О.С., Вареник Є.О.** Електростимульовані хімічні реакції в атмосфері вугільних шахт: монографія. – Харків: Видавництво "Технологічний Центр", 2015. – 80 с.

ISBN 978-966-97466-6-5

Встановлено явище руйнування хімічних зв’язків молекул у полі точкового електричного заряду, на підставі якого запропоновано фізичний механізм каталітичної дії точкового заряду та розроблено модель динаміки елементарних актів, що відображають фізико-хімічні особливості високошвидкісних реакцій в рудниковій атмосфері, обумовлених об’ємними та поверхневими процесами у нерівноважній низькотемпературній плазмі газового розряду. Дано теоретичне обґрунтування фізичного механізму впливу точкових зарядів плазми у проміжку між електродами на стійкість хімічних зв’язків молекул, що дозволило вирішити проблему негативного впливу дугогасильних процесів в вибухозахищених оболонках і на порядок підвищити надійність роботи шахтних та рудникових апаратів захисту і управління технологічними комплексами.

Призначена для фахівців з проблем безпеки промислового обладнання в системах транспорту та підземного електропостачання. Може бути корисною фахівцям, що розробляють вибухозахищене електроустаткування, аспірантам і студентам відповідних спеціальностей.

УДК 621.31-213.34
ББК 33н(4Укр)я73

ISBN 978-966-97466-6-5

ЗМІСТ

ВСТУП

Хімічна взаємодія атмосферних викидів речовини з компонентами атмосфери породжує нові сполуки й речовини, дія яких на живі організми, рослинний світ, метали, споруди, будівлі може мати дестабілізуючий вплив, бути шкідливою, викликати у організмі людини незворотні біологічні процеси. Боротьба з викидами шкідливих і токсичних сумішей, експериментальні дослідження, фізико-математичне моделювання та розробка фізико-хімічних способів конверсії сумішей є наукоємними етапами і потребують використання значного інтелектуального ресурсу.

До найбільше ефективних методів, що вирішують проблеми забруднення навколишнього середовища, відносяться електрофізичні – застосування електричних розрядів та електронних пучків, іонізуюче випромінювання, плазмоструйні реактори [1-8]. До переліку цитованих робіт слід додати нашу роботу, у якій вперше була розв’язана задача динаміки елементарного акту хімічної реакції на твердій поверхні [9]. У цій роботі на прикладі молекули CO показаний перехід хімічного зв’язку від стану максимальної стійкості до моменту його дисоціації у процесі наближення до точкового електричного заряду (кулонівського центру). У дослідженнях впливу електричного точкового заряду на стійкість хімічного зв’язку вивчається як мінімум два питання: перше – це залежність руйнування хімічних зв’язків від щільності розподілу зарядів на поверхні або концентрації у просторі газового середовища, відстані молекули від заряду та температури; друге – утворення нових зв’язків та нових речовин в залежності від термодинамічних, кінетичних та інших факторів.

В роботах [10-13] досліджувалися процеси дисоціації водню у наносекундному розряді, релаксаційні та плазмохімічні процеси після

наносекундних газових розрядів. Під час електрофізичних обробок речовини виявлено ряд нових закономірностей, які слід ураховувати при переході від експериментів до практичного використання. Встановлено, наприклад, що зменшення тривалості розряду збільшує за експоненціальною залежністю ефективність синтезу нітридів фосфору і конденсованого озону. Детально досліджена конверсія оксидів азоту і сірки в продуктах згоряння, ініційована стримерною короною, вивчаються процеси коронування катодів в електричних розрядах, досліджуються процеси деконтамінації (знезаражувальня) повітря і таке інше.

Одним із напрямків вирішення проблеми очистки повітря від домішок сірковуглецю є створення в газі слабкоіонізованої плазми електричними розрядами або електронними пучками [1;2;8]. За рахунок підбору параметрів пучка і заряду одержують оптимальний режим конверсії токсичної домішки. Експериментально встановлено [1] два режими конверсії домішки, які залежать від типа використовуваного пучка, відрізняються механізмами та кінцевими продуктами: у першому випадку продуктами конверсії являються оксиди елементів газової суміші, у другому – сполука $(–CS–)_n$ у конденсованому стані. Слід відмітити, що у плазмі, створеній пучком електронів високої щільності дія зовнішнього електричного поля ініціює утворення оксидів азоту і зниження інтенсивності конверсії сірковуглецю. Інший сценарій складається, якщо впливати на суміш слабкострумовими пучками. При збільшенні вкладу іонно-молекулярних процесів (головним чином за рахунок зниження інтенсивності електрон-іонної рекомбінації) формуються кластери і у них відбувається полімеризація сірковуглецю. Тут слід підкреслити, що ефективність видалення молекул сірковуглецю із іонізованого повітря стає дуже чутливою до слабкого електричного

поля. Як вважають автори [1] це пов'язано з залежністю швидкості генерації іонів, утворюючих кластери, від напруженості поля.

Особливої актуальності набувають питання безпеки середовища та надійності роботи електроустаткування у підземних виробках. Вибухозахищене і рудникове електроустаткування повинне забезпечити безпеку застосування електроенергії і високу надійність у специфічних умовах підземних підприємств гірничодобувних галузей промисловості (шахт, рудників), а також підприємств хімічної, нафтової, газової та інших галузей народного господарства, що мають вибухонебезпечну атмосферу. У той же час підземні електроустановки експлуатуються в умовах підвищеної вологості, запиленості і вибухонебезпечності рудникової атмосфери.

Фізико-хімічні процеси, виявлені під час виконання даної роботи, з'явилися фактично відкриттям для фахівців, що розробляють вибухозахищене електроустаткування, і визначили головний напрям в створенні такого електроустаткування: розробку і вживання комутаційних апаратів, які здійснюють гасіння електричної дуги в герметизованих камерах. За ініціативою УкрНДІВЕ (м. Донецьк) вперше в Україні було організовано виробництво контакторів з вакуумними дугогасильними камерами на струми 160, 250, 400 А та напруги до 1200 В, на базі яких випускаються всі сучасні пускачі та станції управління.

1. УМОВИ ТА ПАРАМЕТРИ УТВОРЕННЯ АГРЕСИВНИХ, ПОЖЕЖО- ТА ВИБУХОНЕБЕЗПЕЧНИХ СЕРЕДОВИЩ У ПІДЗЕМНИХ ВИРОБКАХ ШАХТ

Для збільшення потужності і продуктивності гірничих машин і механізмів необхідно підвищувати напругу живлення цих машин. Підприємства вугільної і деяких інших галузей гірничодобувної промисловості перейшли на живлення технологічного устаткування напругою 660 В и в теперішній час проводяться роботи з масового переводу систем електропостачання на наступну ступінь напруги – 1140 В. Однак досвід експлуатації вибухобезпечних комутаційних апаратів показав, що спроби швидкого переведення підземних електроустановок на підвищену напругу, окрім недосконалості систем захисту, були затримані на декілька років ще одним, раніше невідомим чинником: катастрофічно швидким зниженням опору ізоляції і виходом з ладу вибухозахищених і рудникових комплексних апаратів управління і захисту, які працюють в інтенсивних режимах комутації силових електричних мереж при напрузі 660 В і вище. Наприклад, термін служби пускачів на 660 В складав від декілька тижнів до 3-х місяців.

Атмосфера підземних гірничих виробок (температура, вологість, загазованість і запилення) впливає на стан, термін служби і надійність вибухобезпечного електроустаткування. Але, додатково до зовнішніх впливів гірничої атмосфери, в обмеженому обсязі рудникових вибухобезпечних апаратів формується особливий мікроклімат, відмінний по своїх параметрах від клімату гірничих виробок. Вибухонепроникна оболонка апарата перешкоджає вільному обміну внутрішньої мікроатмосфери з атмосферою навколишнього середовища. Окисли азоту з'єднуються з парами води, що є присутніми у вологому

повітрі, і утворюють азотну й азотисту кислоти. Ці активні окислювачі осідають на контактні з'єднання, ізоляційні матеріали, металеві вузли та деталі, що призводить до окислювання контактних і рухливих з'єднань, зниження опору ізоляції. Причинами цього є, насамперед, відкрита електрична дуга, що виникає при комутації підключеного до апарата навантаження, а також теплові та фізичні процеси усередині вибухонепроникної оболонки при проходженні струму навантаження по силовим і контрольним апаратам і струмопроводам.

Для створення і освоєння виробництва на підприємствах України нового покоління вибухозахищеного електроустаткування, що забезпечує безпечне і безперебійне електропостачання високопродуктивної гірничодобувної техніки для підвищення продуктивності праці і об'ємів видобутку корисних копалин, необхідно було вирішити цілий ряд дослідницьких, конструкторських і технологічних задач, одна з яких полягала у встановленні і дослідження причин прискореного руйнування ізоляційних матеріалів і покриттів металевих деталей вибухозахищених апаратів управління при напрузі 660 В і вище, а також в розробці методів і засобів усунення вказаних негативних явищ.

В результаті досліджень, суть яких представлена в даній монографії, розроблена фізико-математична модель розрахунку електронних молекулярних термів з врахуванням екранування ядерних потенціалів електронними остовами зв'язаних електронів. Особлива увага відводилася розробці методики розрахунків рівнів коливально-збуджених станів молекул газу. Відкрита нова закономірність розвитку високошвидкісних физико-хімічних реакцій в рудниковій атмосфері, обумовлена об'ємними і поверхневими процесами в нерівноважній низькотемпературній плазмі газового розряду, які супроводжуються

руйнуванням молекул та утворенням нових з'єднань під впливом електричного поля точкових зарядів.

Високоенергетичний вплив є одним з найбільш ефективних способів зміни структури речовини, складу, стану і багатьох її властивостей. Одним з таких способів, що роблять помітними впливи на стійкість молекул та фізико-хімічні властивості повітря у підземних виробках щахт і рудників, є нерівноважний електричний розряд у газах [14-18]. У газовому розряді енергія електричного поля передається електронам слабо іонізованої плазми, які в свою чергу забезпечують надтеплове заселення збуджених станів атомів і молекул. Нейтральні молекули, збуджені електронами, можуть стимулювати перетворення, що здійснюються у нерівноважних плазмохімічних системах. Нерівноважність може бути обумовленою різними фізичними впливами – електромагнітного поля, надзвукового витікання, а також самою хімічною реакцією, тому що хімічна реакція як пороговий процес зменшує кількість молекул з енергією, що перевищує порогову, і змінює тим самим функції розподілу молекул за енергіями.

Великою різноманітністю визначаються механізми, за якими здійснюються у нерівноважних умовах хімічні реакції. Один і той сумарний процес у залежності від ступеню іонізації, електронної температури, тиску та питомої енергонапруженості розряду може здійснюватися принципово різними шляхами, з суттєво відмінною енергетичною ефективністю. Механізми плазмохімічних реакцій мають ряд особливостей, обумовлених наступними факторами:

- реакції дисоціації хімічних зв’язків, в результаті яких утворюються вільні радикали (ініціюються такі реакції коливально- та електронно-збудженими молекулами і електронами);
- дисоціація хімічних зв’язків через електронно-збуджений стан, що протікає у дві стадії: 1 – електронне збудження, 2 – дисоціація

збуджених станів;

- іонно-молекулярні реакції за участю електронно-збуджених іонів.

У нерівноважних системах, в тому числі електричному розряді в газах кінетика хімічних процесів суттєво відрізняється від звичайної хімічної кінетики. Нерівноважна хімічна кінетика враховує квантову енергетичну структуру молекул і атомів, тобто концентрацію кожного компонента у кожному енергетичному стані та канали хімічних реакцій. Взагалі хімічні реакції у низькотемпературній плазмі є багатоканальними процесами і визначають таким чином широкі можливості управління їх напрямками.

Важливу роль коливальне збудження молекул відіграє в організації нерівноважних процесів і селективних реакцій. Для нерівноважної плазмохімії механізм коливального збудження молекул електронним ударом характеризується спецефічною перевагою, яка полягає в тому, що цей механізм може стимулювати хімічні перетворення з найбільшою енергетичною ефективністю. Іншими словами коливальна ступінь свободи молекул є слідством дії розрядного енерговкладу. Для цілого ряду неелектронегативних молекул газу – N_2. CO, CO_2, H_2 та інших – коливальна енергія реагентів є найбільш ефективною у подоланні активаційних бар’єрів елементарних реакцій. Відомо, що при коливальному збудженні молекул енергетичний поріг, як правило, співпадає з активаційним бар’єром реакції, але через електронне збудження молекул виявляється помітно нижчим за поріг самої реакції. Наприклад, коливальне збудження молекули водню потребує для дисоціації 4,4 еВ (енергія зв’язку), а дисоціація електронним ударом потребує у двічі більшої енергії. Для інших молекул приклади аналогічні.

Як один із прикладів виникнення хімічно активної плазми з нерівноважним коливальним збудженням молекул газу спостерігається у

просторі між електродами під час розімкнення контактів, що несуть електричний струм, та на поверхні аноду як ефективного джерела вторинних атомів, що утворюються під дією потоку швидких іонів [15-18]. Утворення вторинної плазми обумовлено проникненням в міжелектродний проміжок вторинних атомів, що іонізуються. Дослідженнями встановлено, що збудження і дисоціація молекул газу здійснюється не тільки під час електричного розряду безпосередньо, але й після існування плазми.

Між електродами у газі акти дисоціації хімічних зв'язків та хімічні реакції, що протікають, можуть бути ініційовані головним чином за такими основними умовами та причинами: в плазмі під час та унаслідок газового розряду енергія електричного поля передається електронам слабо іонізованої плазми, які в свою чергу забезпечують надтеплове заселення збуджених станів атомів і молекул; в плазмі на поверхнях катоду та аноду; за рахунок впливу на хімічний зв'язок напруженості поля точкових зарядів, розташованих на поверхнях [9; 15; 16].

Результати досліджень в області фізики і хімії електричних розрядів у газі добре відомі та мають історію, що складається майже із двох століть. До фундаментальних результатів слід віднести механізми утворення і руйнування збуджених атомів, явища переносу та кінетика збуджених молекул у плазмі, закономірності елементарних радіаційних процесів, переносу випромінювання у середовищі, механізм переносу електричного заряду і багато інших фізичних ефектів. Що стосується наукових досліджень в області взаємодії хімічних зв'язків молекул з точковими зарядами, то таких робіт дуже мало і вони обмежуються декількома десятками наукових статей.

Утворення холодної нерівноважної плазми при електричному розряді в газах є ефективним засобом, що застосовується у плазмохімії CO_x, NO_x та SO_x, використовується у багатьох інших технологічних процесах та

наукових досліджиннях. У гірничій справі практичну зацікавленість і важливе значення мають дослідження причин утворення пожежо-, вибухонебезпечних та агресивних середовищ в підземних виробках шахт і рудників та розробка способів суттєвого зменшення впливу фізико-хімічних реакцій у газі.

1.1. Хімічні реакції, ініційовані електричними зарядами, і їх вплив на мікроклімат усередині вибухозахищених оболонок

Атмосфера підземних гірничих виробок (температура, вологість, загазованість і запилення) впливає на стан, термін служби і надійність вибухобезпечного електроустаткування. Але, додатково до зовнішніх впливів гірничої атмосфери, в обмеженому обсязі рудникових вибухобезпечних апаратів формується особливий мікроклімат, відмінний по своїх параметрах від клімату гірничих виробок. Причинами цього є, насамперед, відкрита електрична дуга, що виникає при комутації підключеного до апарата навантаження, а також теплові і фізичні процеси усередині вибухонепроникної оболонки при проходженні струму навантаження по силовим і контрольним апаратам і струмопроводам, при переході через окремі вибухонепроникні відділення і т. інш.

Мікроклімат у вибухонепроникних оболонках рудникових вибухобезпечних апаратів керування і захисту характеризується двома групами факторів: зовнішніми і внутрішніми. Зовнішні фактори залежать від місця установки апарата, тобто від температури, вологості, загазованості і запилення гірничої атмосфери, а також від характеру і режимів роботи підключених технологічних машин і механізмів. До внутрішніх факторів, що впливають на утворення мікроклімату,

відносяться конструктивні особливості вибухобезпечного апарата й основного комутаційного апарата, тип і конструкція силового струмопровода, спосіб передачі електроенергії з одного вибухонепроникного відділення в інше, матеріали і покриття контактних з'єднань, тип і клас ізоляційних матеріалів, закладених у виробі.

Основні зовнішні фактори і ступінь їхнього впливу на мікроклімат усередині вибухобезпечного апарата характеризуються такими факторами.

Температура в місці установки апарата залежить від глибини залягання вугілля, системи і стану провітрювання гірничих виробок і складає 25..,35 ºС. Вологість атмосфери зазначених гірничих виробок складає відповідно 80…100 %, запиленість і загазованість гірничих виробок у місцях розташування переважної більшості рудникових апаратів складає відповідно 1000 мг/м^3 і 1,5 %.

Вплив останніх двох факторів при дотриманні нормативних параметрів у гірничих виробках суттєво не впливає на стан вибухобезпечних апаратів. Температура і вологість навколишнього середовища мають більш значний ступінь впливу на мікроклімат усередині оболонки. Зв'язок між зовнішніми і внутрішніми факторами атмосфери характеризують насамперед її термодинамічні параметри, основними з яких є об’єм, тиск, температура та вологість.

1.1.1. *Експериментальні дослідження*

Температура повітряної суміші в оболонці апарата змінюється від температури навколишнього середовища, тобто гірничої виробки в місці установки до максимальної сталої температури повітря усередині оболонки при комутації підключеного навантаження струмоприймача.

Температура перегріву повітряної суміші усередині оболонки апарата може досягати 40…60 ºС. Нагрівання мікроатмосфери усередині оболонки призводить до підвищення тиску і витисненню з вибухонепроникної оболонки повітряної суміші, ***рис. 1***. Зазначені залежності показують, що при перевищенні температури усередині оболонки над навколишнім середовищем на 60 ºС об’єм витиснутого повітря досягає 10%.

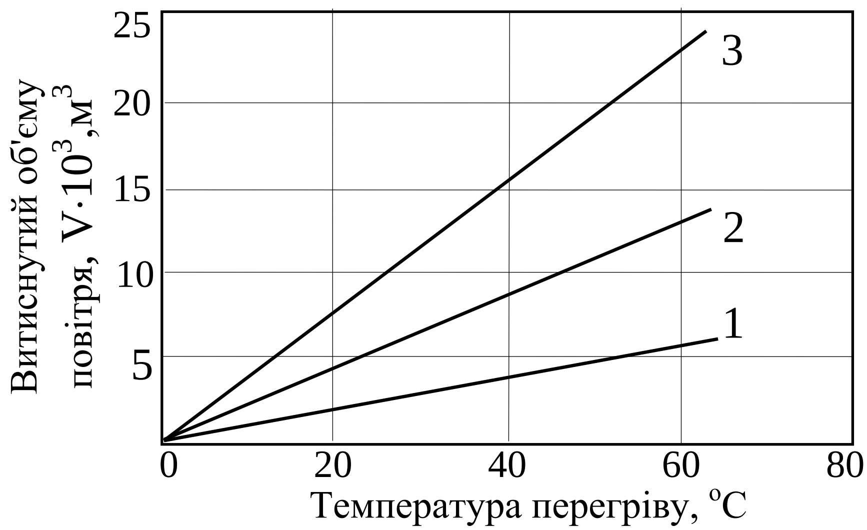


Рисунок 1 – *Залежність витиснутого об'єму повітря від температури перегріву для оболонок вільним об’ємом (л): 1 – 120; 2 – 240; 3 – 300*

Для побудови залежності відносної вологості від температури перегріву використовуються експериментальні дані з урахуванням табульованих залежностей парціального тиску від температури середовища. Криві, представлені на ***рис. 2***, показують, що підвищення температури повітря усередині оболонки апарата усього на 10 ºС призводить до зниження відносної вологості майже в два рази. Ці залежності дозволяють установити, що при комутації підключеного навантаження усередині оболонки апарата відносна вологість значно

нижче за вологість атмосфери гірничої виробки. Однак при циклічній роботі апарата в короткочасному чи повторно-короткочасному режимах роботи відбувається періодичне нагрівання й охолодження мікроатмосфери усередині оболонки, а також зниження і підвищення відносної вологості з випадінням конденсату на струмоведучих елементах і ізоляційних деталях апаратів.

Проведені дослідження в лабораторних умовах і в шахтах показали, що при роботі апарата в реальних режимах відносна вологість повітряної суміші усередині оболонки складала 40...60 % при відносній вологості гірничої виробки 95...98 %, а перевищення температури мікроатмосфери апарата над температурою повітряної суміші гірничої атмосфери 20...40 ºС.

Основним компонентом, що визначає агресивність мікроклімату в апараті, є виділюваний при горінні електричної дуги атомарний азот, що у з'єднанні з киснем повітря утворює окисли азоту: $0{,}5 \cdot N_2 + 0{,}5 \cdot O_2 \rightarrow NO$, $\Delta Q \approx 1$ еВ.

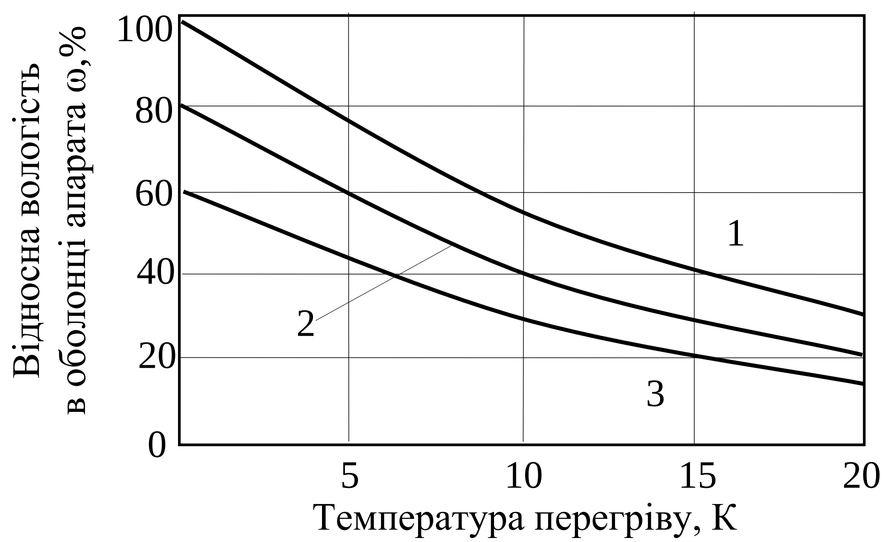


Рисунок 2 – *Залежність відносної вологості в оболонці апарата від температури перегріву при різній вологості навколишнього середовища*

Вибухонепроникна оболонка апарата перешкоджає вільному обміну внутрішньої мікроатмосфери з атмосферою навколишнього середовища. Окисли азоту з'єднуються з парами води, що є присутніми у вологому повітрі, і утворюють азотну й азотисту кислоти. Ці активні окислювачі, осідаючи на контактні з'єднання, ізоляційні матеріали, металеві вузли і деталі, приводять до окислювання контактних і рухливих з'єднань, зниження опору ізоляції. Збільшення перехідного опору контактних з'єднань, зниження опору ізоляції, затирання рухомих частин призводять до виникнення відмовлень, і виходу з ладу апарата.

Спочатку як комутаційні апарати, використовувалися серійні контактори загальнопромислового застосування типу КТ 6000, КТ 7000 з посиленою ізоляцією і конструктивними змінами. Однак надійність і довговічність таких апаратів виявилася дуже низькою – термін їх служби не перевищував 1…3 місяці. Для встановлення причин виходу з ладу апаратів були проведені лабораторні і промислові дослідження, у ході яких з'ясувалося, що в результаті частих комутацій підключених струмоприймачів за рахунок виділюваних окислів азоту відбувається інтенсивний знос контактних з'єднань, ізоляції і вихід з ладу апарата в цілому. Була розроблена нова серія спеціальних, так званих вугільних контакторів, що мають позначення КТУ, у яких вперше у світовій практиці були створені герметизовані дугогасні камери.

Порівняльні результати випробувань для визначення залежності концентрації окислів в апаратах з різними контакторами з герметизованими – КТУ (крива 2), негерметизованими – КТ 6000 (крива 1) і КТ 7000 (криві 3-4) дугогасними камерами приведені на ***рис. 3***.

При однакових параметрах навантаження спеціальні вугільні контактори КТУ мали майже в три рази нижче концентрацію окислів азоту, чим загальпромислові КТ при однаковому наробітку. Різна концентрація окислів азоту для контактора КТ 7000 (крива 3 стосовно

кривої 4) викликана різним числом циклів "вмикання-відключення" (В-В) у годину (відповідно 600 і 300 В-В у годину). Приведені на ***рис 3*** залежності для різних рудникових пускачів свідчать про значний вплив на концентрацію продуктів дугогасіння потужності підключеного навантаження, частоти комутацій і типу системи дугогасіння. При використанні вакуумних контакторів сліди окислів азоту в оболонці відсутні

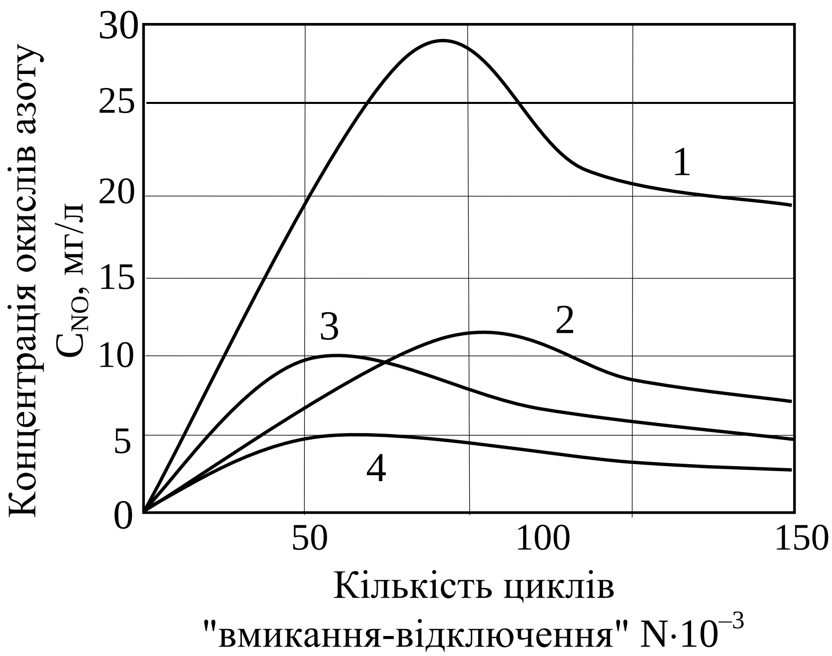


Рисунок 3 – *Концентрація окислів азоту у функції кількості напрацьованих циклів В-В для рудникових пускачів ПВИ-320 (крива 1), ПВИ-250 (крива 2) і для пускача ПВИ-125 при частоті 600 і 300 циклів В-В у годину (відповідно криві 3 і 4)*

Дослідження показали, що виділювана при комутації кількість окислів азоту, визначена шляхом хімічного аналізу, значно нижче, ніж можна було б очікувати, приймаючи до уваги навантаження, що комутується. Вихід окислів азоту пропорційний і енергії, що розсіюється

в дузі кожної з фаз. Причому при включенні навантаження виділяється менше 1% окислів у порівнянні з кількістю окислів азоту, виділюваних при відключенні, що цілком зрозуміло. Тому при дослідженні виділення окислів азоту достатньо враховувати енергію, що розсіюється в електричній дузі тільки при відключенні навантаження.

Виділювана кількість окислів азоту пропорційна роботі (енергії) дуги при постійному коефіцієнті потужності ланцюга, а при зміні коефіцієнта потужності змінюється коефіцієнт пропорційності між енергією (роботою) електричної дуги і кількістю виділюваних окислів азоту. На ***рис. 4*** приведені залежності роботи електричної дуги і кількості виділюваних окислів від коефіцієнта потужності. Залежність коефіцієнта пропорційності між цими величинами від коефіцієнта потужності електричного навантаження наведена на ***рис. 5***.

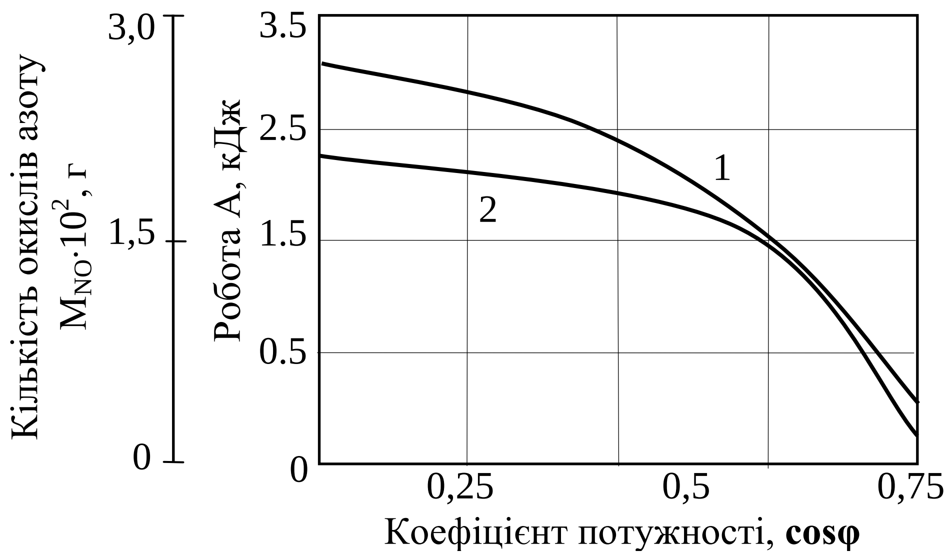


Рисунок 4 – *Робота (крива 1) і кількість окислів азоту, що виділяються, (крива 2) у функції коефіцієнта потужності*

Отримані залежності показують, що для рудникових пускачів при коефіцієнті потужності 0,35...0,60 (що відповідає початковому періоду

пуску АД), коефіцієнти пропорційності між кількістю виділених окислів азоту і роботою електричної дуги складає (7,5...8) 10^{-9} г/Дж. Ці дані отримані при роботі рудникового пускача ПВИ-250 у повторно-короткочасному режимі категорії застосування АС-4. Значення параметрів роботи дуги і виходу окислів азоту отримані як середні арифметичні значення 100 циклів "відключення".

Запропонований коефіцієнт пропорційності (***рис. 5***) може бути використаний для визначення зміни концентрації окислів азоту від кількості напрацьованих циклів на прямолінійній ділянці цієї характеристики.

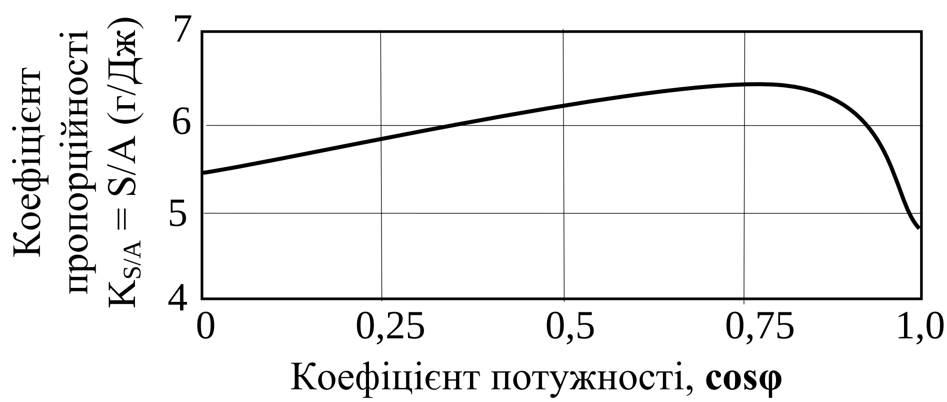


Рисунок 5 – *Коефіцієнт пропорційності між роботою (енергією) і кількістю виділюваних окислів азоту $K_{S/A}$ = S/A (г/Дж) у функції коефіцієнта потужності навантаження (електричного ланцюга)*

Таким чином, основним джерелом появи агресивних компонентів у повітряному середовищі усередині оболонки є процес комутації (горіння дуги в повітряному середовищі), а кількість оксидів азоту, що утворюється при відключенні навантаження потужності, пропорційна навантаженню, залежить від її коефіцієнту потужності і типу системи

дугогасіння, яка визначає інтенсивність дугогасіння, та час горіння електричної дуги.

Експериментальні дослідження рудникових вибухобезпечних пускачів показали, що мікроюатмосфера усередині вибухонепроникної оболонки впливає на стан контактних з'єднань контрольних ланцюгів і ланцюгів керування. Під дією агресивного середовища, що виникає при комутації навантаження контактором рудникового пускача, у відділенні контактора спостерігається збільшення електричного опору контактних з'єднань, а в деяких випадках і повна втрата контакту. Оскільки схема керування пускача забезпечує контроль опору ланцюга заземлення і ланцюгів керування, то збільшення опору контактних з'єднань викликає помилкові спрацьовування захисту чи його неспрацьовування в аварійній ситуації. Дослідження впливу мікроатмосфери на перехідний опір контактних з'єднань, виконаних з різних матеріалів, дозволяє прогнозувати довговічність і безвідмовність роботи схеми керування і пускача в цілому.

Для досліджень обрані електричні штепсельні контактні з'єднання блоків керування і захистів, що були розташовані у вибухонепроникній оболонці рудникового пускача ПВИ-125. Агресивне середовище усередині оболонки створювалося комутацією струму 350 А при напрузі 660 В и коефіцієнті потужності навантаження 0,35 з частотою 180 циклів вмикання-відключення в годину, що відповідало повторно-короткочасному режиму категорії застосування АС-4. Критерієм відмовлення групи контактних з'єднань із трьох послідовно з'єднаних контактів було збільшення перехідного опору понад 10 Ом.

Візуальний огляд і оцінка загального стану контактних поверхонь після випробувань показали, що поверхня контактів неоднорідна як по кольору, так і по характеру і виду скупчень продуктів корозії, ***рис. 6***. Усі покриття втратили металевий блиск, потьмяніли. При п'ятикратному і

десятикратному збільшенні виявлено, що на всіх зразках, за винятком контактів зі срібним покриттям, у місці контакту щічок гнізда з ножем покриття частково зняте до латуні.

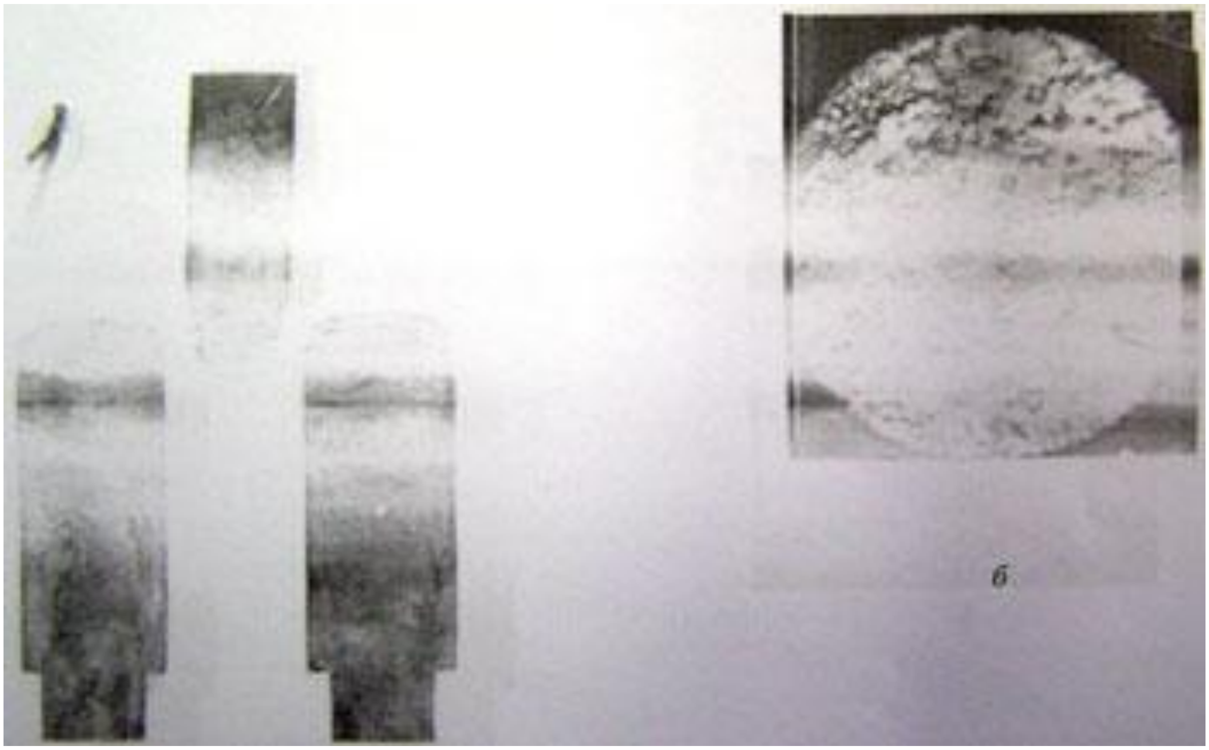


Рисунок 6 – *Характерний вид контактів після випробувань: а) при п'ятикратному збільшенні; б) при тридцятикратному збільшенні*

На всіх контактах, у покритті яких міститься олово, утворився кристалічний наліт білого кольору. Тому що SnO_2 і SnO – продукти корозії олова, причому SnO на повітрі окислюється до SnO_2; на контактах видно кристали двоокису олова (білого кольору) SnO_2 [19].

На контактах без покриття, або з тонким гальванічним покриттям утворюється і сольовий наліт бірюзового або темно-блакитного кольору у вигляді великих кристалів взаємодії пар, що є продуктом реакції

азотної кислоти з міддю, що міститься в латуні: $Cu(NO_3)_2$ (білі, ледве зеленуваті кристали) і $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (темно-блакитні кристали) На нікельованих контактах можуть утворюватися продукти корозії NiO і $Ni(NO_3)_2$ (кристалічні речовини зеленуватого кольору).

Аналіз результатів досліджень дозволяє вказати, що протягом 7,5 місяців впливу корозії, яка містить окисли азоту, на поверхні контактів штепсельних роз'ємів з латуні без покриття і з одно- і двошаровими покриттями з нікелю, або олова зі сплаву $Bi-Sn$ утворилися не електропровідні плівки продуктів корозії у виді окислів і азотнокислих солей металів покрить і підкладки (латуні). Посріблені ж контакти кородували порівняно мало.

Проведений хімічний аналіз продуктів корозії в оболонці рудникового пускача після відмовлення всіх його контактних з'єднань показав, що основні складові продуктів корозії є окисли заліза (66,2%), волога 12,3%, продукти органічного походження (корозія лакофарбового покриття) 21,5%, маються сліди міді й олова. Інтенсивний процес корозії в початковий період експерименту пояснюється руйнуванням металу і захисного покриття під дією окислів азоту і їхніх з'єднань з вологою повітря.

Утворені окисні плівки мають високу стійкість до пробою при підвищеній напрузі. Напруга пробою цих окисних плівок (зниження опору нижче 1 Ом) складає 20...35 В для контактів, покритих нікелем (Л) і без покриття, і 40...80 В – для інших покрить. Окисна плівка на поверхні контактів з покриттям нікель (Л), олово-нікель (Г) не дозволила знизити опір контактного з'єднання нижче 10 Ом.

Використовуючи результати досліджень для опису залежності перехідного опору від кількості напрацьованих циклів була прийнята логарифмічна функція. Для апроксимації отриманих даних використовується така залежність:

$$Y = a + b_0 \cdot exp(b_1 X),$$

де Y – перехідний опір контактів, м·Ом; X – кількість відпрацьованих циклів В-В; a, b_0, b_1 – коефіцієнти регресії.

Рудникові вибухобезпечні пускачі в силу специфічних умов експлуатації і конструкції істотно відрізняються від електричних апаратів загальнопромислового виконання. Вибухонепроникна оболонка рудникового пускача утруднює теплообмін з навколишнім середовищем, а також викликає додаткові втрати при протіканні струму по силових струмоведучих шпильках, що проходять через сталеві перегородки між вибухонепроникними відділеннями однієї оболонки й інші конструктивні елементи, виконані з феромагнітних матеріалів. Дослідження нагрівання рудникових пускачів [20] показали, що перегрів сталевої перегородки між відділеннями контактора і роз'єднувача в місці розташування прохідних шпильок досягає 95°С при струмі тривалого режиму 400 А. Це на 30% перевищує температуру повітря в оболонці рудникового пускача в зоні розташування прохідних шпильок.

Використовуючи експериментальні дані по нагріванню рудникових пускачів приймаємо наступні допущення: температуру навколишнього повітря усередині вибухобезпечної оболонки пускача приймаємо рівною 353 К (80°С), температуру навколишнього середовища 303 К (30°С), ступінь чорності випромінювання для сталі і чавуна ε = 0,80. За визначальний розмір для шайб і інших подібних елементів приймаємо їхню товщину, для перегородок між вибухонепроникними відділеннями через їхні значні розміри визначальний розмір не входить у формулу для визначення сумарного коефіцієнта тепловідводу, що визначається по наступній залежності:

$$K = \frac{122\lambda \cdot \Delta T^{0,33}}{0,01 \cdot T_{cp} - 1} + 2,04 \cdot e \cdot T_0^{\ 3} \cdot 10^{-7}\left(2,08\frac{T}{T_0} - 1\right)$$

де λ – коефіцієнт теплопровідності, Вт·м$^{-1}$·град$^{-1}$; $T_{cp} = \frac{T + T_0}{2}$ – середня температура, К.

Перевищення температури окремих елементів рудникового пускача можна представити в загальному виді таким виразом:

$$\Delta T = \frac{h \cdot I^2}{k \cdot dF}\sqrt{\frac{\mu_C f}{\pi\gamma}},$$

де μ_C– магнітна проникність для конструкційної сталі; $f = 50$ – частота мережі, Гц.

Для конкретного елемента конструкції усі величини крім струму і магнітної проникності, можна замінити деякою постійною і представити залежність температури перегріву у виді більш простої залежності:

$$\Delta T = \sqrt{\frac{a_0 - a_1 \cdot I}{A}} \cdot I^2,$$

де $A = \frac{\pi \cdot \gamma \cdot k^2 \cdot d^2 \cdot F^2}{f \cdot h^2}$

Аналіз показує, що розбіжність розрахункових та експериментальних даних становить не більше 12%, ***табл. 1***.

1.1.2. *Утворення оксидів азоту у нерівноважній плазмі*

Швидкість коливального збудження молекул азоту є достатньо високою і тому основна доля розрядного енергетичного внеску локалізується власне на коливальних ступенях свободи, що забезпечує високу енергетичну ефективність процесу. Для таких молекул як CO_2, N_2, H_2O при температурі електронів до 3 еВ основна доля зосереджується на збудженні коливальних ступенів свободи основних електронних станів. Встановлено, що коливальна енергія найбільш ефективна у подоланні активаційних бар'єрів ендоергічних реакцій.

Окислення повітряного (молекулярного) азоту у плазмі є одним із найвідоміших плазмохімічних процесів тому, що молекули азоту інтенсивно збуджуються коливально під час електронного удару і характеризуються дуже низькою швидкістю коливальної релаксації [15; 16]. Утворення в плазмі оксидів азоту є типова ендоергічна ланцюжкова реакція, що стимулюється коливальним збудженням основного електронного стану молекул в плазмі.

Таблиця 1

Параметри апроксимації та перегріву елементів конструкції рудникового пускача ПВІ-320

Найменування елемента	Коефіцієнти апроксимації			Перегрів розрахунковий / експериментальний, °С, при струмах навантаження у А				
	A_1, $A^4 \cdot$Гн / (м·град^2)	a_0, Гн/м	a_1, Гн/ (м·А)	100	200	300	400	Похибка, max %
Сталева перегородка	1126	$11 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{6}$	8,7/9	31,5/35	59,9/60	86,2/90	11,1
Центрувальна шайба	299	$8{,}67 \cdot 10^{-4}$	$1{,}67 \cdot 10^{-6}$	15,3/16	53,4/48	99,5/90	130,5/135	11,2

Утворення NO у плазмі визначається набором елементарних процесів, серед яких лімітованими є такі, де проходе руйнування міцного зв'язку (~10 еВ) молекули N_2. Механізм руйнування зв'язку досліджувався у даній роботі з використанням квантово-механічної задачі про плив електрона на два кулонівські центри. Коефіцієнт корисної дії, що був одержаний в експериментах по синтезу NO складає 4…20 %, а енерговитрати – (4…25) еВ/моль. Енергетично найбільш ефективні реакції дисоціації молекул азоту (як і CO_2) зв'язані з коливальним збудженням азоту, де концентрується основна частка енергетичного вкладу в розряд [15].

Як відомо [16], елементарна реакція синтезу NO за участю коливально-збуджених молекул азоту лімітується елементарним процесом

$$O(^3P) + N_2^*(^1\Sigma_g^+, v) \rightarrow NO(^2\pi) + N(^4S),\ \ E_a \approx 3 eB,$$

що визначає особову зацікавленість до його аналізу. Приведена реакція може здійснюватися як прямим адіабатичним так і неадіабатичним шляхом [15]. Імовірність адіабатичного шляху одержують із принципу детальної рівноваги. Неадіабатичний шлях синтезу здійснюється через утворення проміжного коливально-збудженого комплексу $NO_2^*(^1\Sigma_g^+)$:

$$O(^3P) + N_2^*(^1\Sigma_g^+, v) \rightarrow NO_2^*(^1\Sigma_g^+) \rightarrow NO(^2\pi) + N(^4S) \qquad (1)$$

Рекомбінація (перша стадія процесу) характеризується лише імовірністю.

Крайнє значення енергетичної ефективності утворення NO у нерівноважних розрядах не перевищує 35%. У звичайних умовах роботи апаратів, що відрізняються від експериментальних умов, ефективність синтезу наближується до 10%.

Друга стадія – руйнування проміжного комплексу $NO_2^*(^1\Sigma_g^+)$ – описується закономірностями статистичної теорії. У рамках класичного наближення Маркуса–Райса з урахуванням поправок на ангармонізм, імовірність руйнування зв'язку буде залежати від коливальної, поступальної і обертальної енергії. Розрахунки [15] показують, що на швидкість реакції впливає переважно коливальна енергія.

Таким чином, в умовах нерівнованості плазми при температурах до 1000 K може переважно здійснюватися механізм (1) елементарного процесу синтезу, який принципово відрізняється від такого в рівноважних умовах [15; 16]. Але, якщо у термодинамічно рівноважній системі будуть знаходитися електричні заряди, то і в останньому випадку без зовнішньої енергетичної дії елементарний процес синтезу буде йти шляхом (1). Тобто, іншими словами, молекули азоту (і навіть оксиду вуглецю) можуть дисоціювати, якщо на хімічний зв'язок буде здійснюватися вплив зовнішнього поля точкового заряду (іону) – кулонівського центру.

Іншим можливим джерелом енергетичного впливу на ініціювання хімічних реакцій може бути післясвічення (зона релаксації параметрів плазми), що виникає безпосередньо за електричним розрядом у повітрі. Спектральними дослідженнями показано [21], що впливи розряду супроводжуються не тільки ерозією електродів, нагріванням та іонізацією молекулярного газу, але й збагаченням складу газу хімічними компонентами з високою ентальпією утворення і збудженим станом атомів і молекул. Параметри післясвічення розряду: час ~ 0,1 мс, газова температура ~ 2000…3000 K.

Результати досліджень [22; 23] показують, що характерний час спадання іонізації у початковій стадії післясвічення корелює з часом розпаду метастабільних станів. У роботі [22] встановлені параметри залежності швидкості іонізації у післясвіченні розряду. Автори роботи роблять висновок про те, що стадією процесу іонізації в самостійному

розряді в азоті в умовах сильної коливальної нерівнованності є зіткнення молекули у високозбудженому стані з електронно-збудженою молекулою в нижчележачому триплетному стані .

Додавання NO_2 в зону післясвічення [24] супроводжується люмінесценцією у зелено-блакитній частині спектру, яка пов’язана з оксидом міді (матеріал електроду), і пояснюється як результат хемілюмінесцентної реакції між атомами міді і молекулами двоокису азоту. Додавання в зону післясвічення кисню приводило до суттєвого збільшення емісійного випромінювання атомів міді, пояснене [25] прискоренням передачі енергії від збуджених молекул азоту атомам міді.

Триваліше післясвічення виникає в обмеженому міжелектродним проміжком об'ємі молекулярного газу, у тому числі повітря, азоту, кисню або закису азоту, в результаті короткочасної дії потужного високочастотного розряду, для якого характерне нерівноважне енерговкладання [26].

Аналізуючи вищезазначені роботи, логічно припустити, що негативний вплив дугогасильних процесів у автономній атмосфері вибухозахищених оболонок може посилюватися, або зменшуватися в залежності від ступеню відхилення тих чи інших компонентів газу від складу звичайної повітряної атмосфери або наявності домішок, що можуть бути потенційними каталізаторами хімічних реакцій. Це, так би мовити, є додаткові фактори, вплив яких може бути потенційно негативним, з точки зору утворення нових токсичних і агресивних з'єднань.

Таким чином, вирішення проблеми надійності роботи шахтних та рудникових апаратів захисту та управління технологічними комплексами слід вирішувати з урахуванням результатів дослідження фізико-хімічних ефектів.

2. ФІЗИКО-МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ РОЗРАХУНКУ ЕЛЕКТРОННИХ ТЕРМІВ МАЛИХ МОЛЕКУЛ

В основу рішення задачі взаємодії компонентів молекулярних систем з точковими електричними зарядами покладена квантово-механічна модель визначення стану електрона в полі двох кулонівських центрів [27-29]. Використовується адіабатичне наближення Борна–Оппенгеймера (рух електронів розглядається окремо від руху ядер, відстані між якими вважаються фіксованими).

Для вирішення двоцентрової задачі з рівняння Шредінгера виділено модельне рівняння, рішення якого одержано в аналітичному виді. Облік граничних умов дозволив знайти квантові числа, що визначають стан валентного електрона в полі двох кулонівських центрів. Одержане рішення є наближеним, оскільки воно представляє рішення укороченого рівняння Шредінгера і тому може вважатися нульовим наближенням до точного рішення.

Наступним логічним кроком був облік невживаних у модельному рівнянні членів точного рівняння Шредінгера як збурення до нульового наближення. Вибраний підхід реалізований за допомогою знайденої нами функції Гріна [28], що є рішенням модельного рівняння з дельтаподібними джерелами. Знання функції Гріна дозволило визначити в аналітичному вигляді хвильову функцію основного стану в першому наближенні. Пошук наступних наближень в аналітичному вигляді недоцільний з двох причин: рішення дуже громіздкі і не дають істотної поправки до першого наближення.

Кулонівський потенціал, що впливає на хімічний зв'язок молекули, розглядається як збурення до модельного рівняння Шредінгера. Тому була застосована функція Гріна для знаходження аналітичного рішення,

що було одержано в еліпсоїдній системі координат, в якій зовнішній потенціал представлявся у вигляді розкладання Неймана.

Для визначення параметрів морсівського потенціалу і вирішення коливальної квантово-механічної задачі вперше розроблено підхід, заснований на апроксимації електронного терму потенціалом Морса.

Використовування рішень квантової механіки для знаходження макропараметрів досліджуваних систем засновано на вживанні методів статистичної фізики, а саме, – розподілу Гіббса. В цьому випадку енергія молекулярної системи представляється у вигляді суми електронного, коливального, обертального і поступального рухів. Із статистичної суми знаходяться розподіли електронів по енергетичних станах залежно від температури системи. Іншими словами, статистичний підхід встановлює взаємозв'язок квантово-механічних рішень з макроскопічними параметрами системи.

В загальному випадку в стаціонарному рівнянні Шредінгера повний нерелятивістський гамільтоніан молекули можна представити у вигляді суми трьох операторів:

$$H = T^{Nucl}(R) + T^{el}(r) + U(r,R), \quad (1)$$

де $T^{Nucl}(R)$ і $T^{el}(r)$ – кінетична енергія ядер і електронів, $U(r,R)$ – потенційна енергія молекули, що включає енергію тяжіння електронів до ядер, енергію міжелектронного та міжʼядерного відштовхування, R і r – ядерні і електронні координати.

Строго кажучи, рухи електронів і ядер у молекулі зв'язані між собою. Проте, враховуючи той факт, що маси ядер в 10^3–10^5 разів більше маси електронів і, отже, швидкості руху ядер у багато разів менше швидкостей електронів, подальші розрахунки проводитимуться в адіабатичному наближенні шляхом розділення цих внутрішньо молекулярних рухів, тобто, припускаючи їх незалежний характер. Тоді

підсистеми електронів і ядер характеризуватимуться кожна своїм рівнянням Шредінгера і своєю хвильовою функцією.

Необхідно відзначити, що точне рішення рівняння Шредінгера вдається одержати тільки для системи, що складається з двох частинок – протона та електрона (атом водню). Для розрахунку молекулярних термів в даний час розроблено багато підходів, найпопулярнішим з них є метод лінійної комбінації атомних орбіталей (ЛКАО) [30-33]. Розрахунки молекул H_2, H_2^+, O_2, N_2 і т. д., указують на задовільну подібність з результатами експериментів. Проте використовування даного методу, як і інших, вимагає проведення великих чисельних розрахунків, аналіз яких утруднений у зв'язку з відсутністю аналітичних рішень. Тому в даній роботі розробляється модель розрахунку молекулярних термів, заснована на використовуванні рішень задачі про стан електрона в полі двох кулонівських центрів. За базис приймаються двоцентрові хвильові функції в еліпсоїдних координатах, всі функціонали обчислюються аналітично, а побудовані замкнуті вирази для функцій Гріна дозволяють вирішувати квантово-механічну задачу зі збуреннями.

Відомий метод ЛКАО не дає можливості проводити подібні розрахунки тому, що в ньому хвильова функція визначається виразом $\psi_i = \sum C_{ij} \cdot \varphi_j(i)$ (C_{ij} – коефіцієнти, що розраховуються в кожній точці простору). Тут же виникають труднощі з урахуванням енергії електрон-електронної взаємодії. Таким чином, при рішенні задачі про стійкість реальної структури речовини слід розвивати розрахункову модель, запропоновану в [27-29; 36].

Необхідно відпрацювати схему для розрахунку електронних термів будь-яких двоцентрових молекул. Якщо представити двоатомну молекулу як два позитивно заряджені кулонівські центри в оболонці з електронів, які кожний з атомів віддав на утворення хімічного зв'язку, то нашу систему зарядів можна зобразити у вигляді деякого "кокона" з

еліптичною симетрією. При цьому хвильова функція валентного електрона описує його стан в полі, створюваному зв'язаними електронами і зарядами атомних ядер, що створюють молекулярний остов. Вводиться ефективний потенціал, під яким мається на увазі ядерний потенціал, екранований електронним остовом зв'язаних електронів. При розрахунках електрон-електронної взаємодії використовується слеттерівська константа екранування, яка враховує той факт, що заряди зв'язаних електронів не є точковими, а "розмазані" в просторі поблизу ядра. У разі великих остовів зв'язаних електронів вони поляризуватимуться за рахунок взаємодії один з одним на малих між'ядерних відстанях. Цю поляризацію також необхідно враховувати при проведенні розрахунків.

2.1. Аналітичне рішення модельної задачі

Розглядається система трьох частинок із зарядами Z_1, Z_2, Z_3 і масами M_1, M_2, M_3, взаємодіючих за законом Кулона. Тут заряди Z_1, $Z_2 > 0$, а $Z_3 < 0$. Гамільтоніан для електрона в полі двох кулонівських центрів, при введенні координат Якобі, запишеться таким чином:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2M_0}\Delta_{\Re} - \frac{\hbar^2}{2M}\Delta_R - \frac{\hbar^2}{2m}\Delta_r + \frac{Z_1 \cdot Z_2}{R} - \frac{Z_1 \cdot Z_3}{r_a} - \frac{Z_3 \cdot Z_2}{r_b}, \quad (2)$$

де $M_0 = M_1 + M_2 + M_3$; $\frac{1}{M} = \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}$; $\frac{1}{m} = \frac{1}{M_3} + \frac{1}{M_1 + M_2}$;

$\left.\begin{array}{l} r_a = |R_3 - R_1| \\ r_b = |R_3 - R_2| \end{array}\right\}$ – відстані від іонів a і b до даної точки простору валентного електрона, R – між'ядерна відстань.

Вважатимемо, що $M_3 << (M_1; M_2)$, тобто частинка з масою M_3 і зарядом Z_3 може бути електроном або мезоном. Надалі розглядається задача за участю електрона. Перший член гамільтоніану (2) описує рух

центру мас системи трьох частинок, другий – відносний рух частинок M_1 та M_2.

В атомній системі одиниць $\hbar = Z_3 = M_3 = 1$ та в еліпсоїдній системі координат рівняння Шредінгера для задачі про рух електрона в полі двох нерухомих ядер, видалених на відстань R, має вигляд:

$$\left\{\frac{4}{R^2\cdot\left(\lambda^2-\mu^2\right)}\cdot\left[\frac{\partial}{\partial\lambda}\left(\lambda^2-1\right)\frac{\partial}{\partial\lambda}+\frac{\partial}{\partial\mu}\left(1-\mu^2\right)\frac{\partial}{\partial\mu}\right]+\frac{\partial^2}{R^2\cdot\left(\lambda^2-1\right)\cdot\left(1-\mu^2\right)\partial\varphi^2}\right\}\psi+, \quad (3)$$
$$+2\cdot\left[E+U(\lambda,\mu)\right]\psi=0,$$

де $\lambda=\frac{r_a+r_b}{R}$, $1\le\lambda\le\infty$; $\mu=\frac{r_a-r_b}{R}$, $-1\le\lambda\le1$; $U(\lambda,\mu)=\frac{2}{R}\cdot(\frac{Z_1}{\lambda+\mu}+\frac{Z_2}{\lambda-\mu})$,

r_a і r_b – відстані до електрона від ядер Z_1 і Z_2 відповідно; $U(\lambda,\mu)$ – потенційна енергія електрона в полі зарядів Z_a і Z_b; R – між'ядерна відстань атомів молекули.

Рішення рівняння (2) шукається у вигляді:

$$\Psi = X(\lambda)\cdot Y(\mu)\cdot\exp(i\Lambda\varphi),\ 0\le\varphi\le2\pi. \quad (4)$$

Оскільки $\Psi(\lambda,\mu,\varphi) = \Psi(\lambda,\mu,\varphi + 2\pi n)$, то умовою квантування по квантовому числу Λ буде: $|\Lambda| = 0, 1, 2, \ldots$.

Якщо підставити (2) в (3), то одержимо систему двох звичайних диференціальних рівнянь другого порядку

$$\left[\frac{\partial}{\partial\mu}\left(1-\mu^2\right)\frac{\partial}{\partial\mu}-\frac{\Lambda^2}{1-\mu^2}-\mu^2\varepsilon+\mu Z^- - A\right]Y(\mu)=0, \quad (5)$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial\lambda}\left(\lambda^2-1\right)\frac{\partial}{\partial\lambda}-\frac{\Lambda^2}{\lambda^2-1}+\lambda^2\varepsilon+\lambda Z^+ + A\right]X(\lambda)=0, \quad (6)$$

де A – постійна розділення; $\varepsilon = \frac{E \cdot R^2}{2}$, $Z^{(\pm)} = \left(Z_a \pm Z_b\right) \cdot R$, де Z – є питомим дипольним моментом системи.

Для розвитку аналітичного формалізму зручно провести наступну заміну змінних: $\lambda - 1 = t$, $\chi(t) = [t \cdot (t+2)]^{-\frac{1}{2}} \cdot f(t)$ де $0 \le t < \infty$. Тоді (5) можна перетворити до вигляду:

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial t^2} + \frac{1-\Lambda^2}{4t^2} + \frac{C}{t} + \varepsilon\right] f(t) + W(t) f(t) = 0. \tag{7}$$

де $W(t) = -\frac{1}{t+2}\left[\frac{\Lambda^2 - 1}{4} + \frac{A}{2} + \frac{\varepsilon}{2} - \frac{Z^+}{2}\right] + \frac{1-\Lambda^2}{4(t+2)^2}$, $C = \frac{\Lambda^2 - 1}{4} + \frac{A}{2} + \frac{\varepsilon}{2} + \frac{Z^+}{2}$.

Заміна $y = 2\sqrt{-\varepsilon} \cdot t$ приводить до наступного рівняння

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial y^2} + \left(-\frac{1}{4} + \frac{k}{y} + \frac{1-\Lambda^2}{4y^2}\right)\right] f(y) + W(y) f(y) = 0. \tag{8}$$

Тут $k = \frac{C}{2\sqrt{-\varepsilon}}$, а $W(y) \Rightarrow W(t)$ при вищезгаданій заміні.

Приведення рівняння (6) до вигляду (7) продиктовано лише тим, що укорочене рівняння:

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial y^2} + \left(-\frac{1}{4} + \frac{k}{y} + \frac{1-\Lambda^2}{4y^2}\right)\right] f(y) = 0 \tag{9}$$

розв'язується аналітично, а два його лінійно незалежні рішення є

функціями Уіттекера $M(y)_{k,\frac{\Lambda}{2}}$ і $W(y)_{k,\frac{\Lambda}{2}}$ [10]. Оскільки функція $M(y)_{k,\frac{\Lambda}{2}}$ регулярна в точці y = 0, то такій математичній моделі відповідає фізична задача, у якої ядра знаходяться в стійких положеннях. Оскільки збурення не має особливостей в інтервалі $[0, \infty]$ і $\lim\limits_{y\to\infty} W = 0$, то безперервна частина спектру буде однакова для рівнянь (8) і (9). Оскільки нас цікавлять рішення, регулярні в нулі і на нескінченності, то з явного виразу для функції

$$M(y)_{k,\frac{\Lambda}{2}} = y^{\frac{\Lambda+1}{2}} \cdot e^{-\frac{y}{2}} \cdot \left\{ 1 + \frac{\frac{\Lambda+1}{2} \cdot y}{1!(\Lambda+1)} + \frac{\left(\frac{\Lambda+1}{2} - k\right)\left(\frac{\Lambda+3}{2} - k\right)}{2!(\Lambda+1)(\Lambda+2)} \cdot y^2 + \ldots \right\}$$

необхідно зажадати виконання наступних співвідношень:

$$\begin{cases} k = \dfrac{2N+1}{2}, \ \Lambda = 2m; \\ k = N+1, \quad \Lambda = 2m+1; \end{cases},$$

де m=0, 1, 2; m≤N. Таким чином, разом з цілими квантовими числами є і дробові.

Розглянемо випадок, коли W = 0, або $Z^+ = C$ і $\Lambda = 1$. Останні дві рівності означають, що $\frac{A}{2} + \frac{\varepsilon}{2} = \frac{Z^+}{2}$ і $\frac{A}{2} + \frac{\varepsilon}{2} + \frac{Z^+}{2} = 2k\sqrt{-\varepsilon}$ або $Z^+ = 2k\sqrt{-\varepsilon}$, а $\left(Z^+\right)^2 = 4k^2(-\varepsilon)$. Тоді $E = \frac{(Z_1 + Z_2)^2}{2k^2}$; де k = 1, 2, 3. і, отже, задача без урахування збурень є воднеподібною.

Рівняння (5) представимо у вигляді:

$$\left[\frac{\partial}{\partial\mu}\left(1-\mu^2\right)\frac{\partial}{\partial\mu}-\frac{\Lambda^2}{1-\mu^2}+A\right]Y(\mu)+W(\mu)Y(\mu)=0, \qquad (10)$$

де W(Ã) = ÃZ⁺ – A²Û; W(Ã) – безперервна функція на відрізку [–1, 1]. Рішеннями укороченого рівняння (9)

$$\left[\frac{\partial}{\partial\mu}(1-\mu^2)\frac{\partial}{\partial\mu}-\frac{\Lambda^2}{1-\mu^2}+n\cdot(n+1)\right]y(\mu)=0 \qquad (11)$$

при A = n·(n+1) є приєднані функції Лежандра $P_n^{\Lambda}(\mu)$ і $Q_n^{\Lambda}(\mu)$. Але оскільки μ = [–1, 1], то в подальших розрахунках нами використовуватиметься клас функцій $\{P_n^{\Lambda}\}$.

Аналіз, проведений для рівнянь (5) і (6), дозволив виділити модельну задачу, якій відповідає рівняння

$$\left\{\frac{\partial^2}{\partial t^2}+\frac{1-\Lambda^2}{4t^2}+\frac{C}{t}+\varepsilon+\frac{\partial}{\partial\mu}\left(1-\mu^2\right)\frac{\partial}{\partial\mu}-\frac{\Lambda^2}{1-\mu^2}+\right.$$
$$\left.+n(n+1)+\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}+\Lambda^2\right\}\cdot F(t,\mu,\varphi)=0 \qquad (12)$$

Для повернення від математичної моделі до реальної фізичної задачі перетворимо рівняння (12), шляхом зворотної заміни λ = t + 1, тоді $f(\lambda) = [\lambda^2 - 1]^{-1/2}\cdot X(\lambda)$. Оскільки це перетворення нелінійне, одержуємо наступне рівняння:

$$\left\{\begin{aligned}&\left\{\frac{4}{R^2(\lambda^2-\mu^2)}\cdot\left[\frac{\partial}{\partial\lambda}(\lambda^2-1)\frac{\partial}{\partial\lambda}-\frac{\partial}{\partial\mu}(1-\mu^2)\frac{\partial}{\partial\mu}\right]+2\cdot[E+U(\lambda,\mu)]+\right.\\&+\frac{4}{R^2(\lambda^2-1)(1-\mu^2)}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}-\frac{4(\lambda^2-2)Z^-\mu}{R(\lambda^2-\mu^2)}-\frac{2\mu^2E(\lambda^2-2)}{\lambda^2-\mu^2}+\\&\left.+\frac{4(\lambda^2-2)}{R^2(\lambda^2-\mu^2)}\cdot\left[\frac{\partial}{\partial\mu}(1-\mu^2)\frac{\partial}{\partial\mu}+\frac{1}{1-\mu^2}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right]\right\}X(\lambda)Y(\mu)\Phi(\varphi)=0\end{aligned}\right\}. \quad (13)$$

Видно, що рівняння (13) включає початкове рівняння (3). Таким чином, рішення модельної задачі приймає вигляд:

$$\psi=F=[t(t+2)]^{-\frac{1}{2}}\cdot y^{\frac{\Lambda+1}{2}}\cdot e^{\frac{y}{2}}\cdot\Phi\left(\frac{\Lambda}{2}k+\frac{1}{2},\Lambda=1,y\right)P_n^{\Lambda}(\mu)e^{i\Lambda\varphi}. \quad (14)$$

де Φ – вироджена гіпергеометрична функція.

Розглянемо першу групу енергетичних термів (при n = 0) для випадку, коли Λ = 0. Введемо $a_i=2b_i=2\sqrt{-\varepsilon_i}$. Тоді з рівняння (14), одержимо явний вид модельних хвильових функцій $\psi_{k,\Lambda,n}$:

$$\psi_{\frac{1}{2},0,0}=\frac{\sqrt{\grave{a}_1}}{\sqrt{t+2}}\cdot\exp\left(-\frac{a_1t}{2}\right); \quad (15)$$

$$\psi_{\frac{3}{2},0,0}=\frac{\sqrt{a_3}}{\sqrt{t+2}}\cdot(1-a_3t)\cdot\exp\left(-\frac{a_3t}{2}\right); \quad (16)$$

$$\psi_{\frac{5}{2},0,0}=\frac{\sqrt{a_3}}{\sqrt{t+2}}\cdot\left(1-a_5t+0{,}5a_5^2t^2\right)\cdot\exp\left(-\frac{a_3t}{2}\right). \quad (17)$$

Тут b_i знаходимо за допомогою формули

$$b_i = -2k \pm \sqrt{4k_i + 2L} \qquad (18)$$

де $L = \frac{\Lambda^2 - 1}{4} + n(n+1) + \frac{Z^+}{2}$.

Враховуючи, що для зв'язаних станів $b_i > 0$, у виразі (18) вибирається знак "+".

На основі рішень модельної задачі одержуємо енергії станів, відповідні квантовим числам k = 5/2, 3/2 та 1/2, обчислені по формулі

$$E_{k,\Lambda,n} = \frac{\langle \psi_{k,\Lambda,n} | H_0 | \psi^*_{k,\Lambda,n} \rangle}{\langle \psi_{k,\Lambda,n} | \psi_{k,\Lambda,n} \rangle};$$

$$E_{\frac{5}{2},0,0} = \left(Z^+\left(16b_5^3 + 28b_5^2 + 14b_5 + \frac{3}{2} + \frac{1}{2b_5}\right) - \frac{9}{8} - 4b_5 - 27b_5^2 - 40b_5^3 - 16b_5^4 + e^{4b_5} \times \right.$$
$$\left. \times E_i(-4b_5)\left[Z\left(64b_5^4 + 128b_5^3 + 80b_5^2 + 16b_5 + 1\right) - 64b_5^5 - 176b_5^4 - 144b_5^3 - 36b_5^2 - b_5 + \frac{1}{4}\right]\right)$$
$$\times \left(R^2\left[\frac{5}{4b_5^2} - 1 - \frac{28}{3}b_5 - \frac{56}{3}b_5^2 - \frac{32}{3}b_5^3 - \frac{8}{3}e^{4b_5}E_1(-4b_5)\left(16b_5^4 + 32b_5^3 + 20b_5^2 + 40b_5 + \frac{1}{4}\right)\right]\right)^{-1|2}$$

(19)

$$E_{\frac{3}{2},0,0} = \frac{1}{R^2\left[\frac{9}{2b_3} - 4b_3 - 16b_3^2 - 4b_3(1+4b_3)^2 \cdot e^{4b_3}E_i(-4b_3)\right]} \times$$
$$\times 12 \cdot \left\{\left(\frac{3b_3}{4} + b_3^2\right) - Z^+\left(\frac{1}{2} + b_3 + 4b_3\right) - e^{4b_3}E_i(-4b_3) \times \right. \qquad (20)$$
$$\left. \times \left[\frac{1}{4}b_3 - b_3^2 - 4b_3^2 + Z^+\left(16b_3^3 + 8b_3^2 + b_3\right)\right]\right\};$$

$$E_{\frac{1}{2},0,0} = \frac{4\left[\frac{1}{2}\left(b_i - Z^+\right) + e^{4b_i} E_i\left(-4b_i\right)\left(b_i^2 - b_i Z^+ - \frac{1}{4} b_i\right)\right]}{R^2\left[\frac{1}{2b_i} - \frac{4}{3} \cdot b_i e^{4b_i} E_i\left(-4b_i\right)\right]}. \qquad (21)$$

Якщо в одному і тому ж квантовому стані (k, Λ, n) знаходяться два електрони, то необхідно враховувати їх взаємодію один з одним. Хвильова функція системи двох електронів може бути представлена у вигляді детермінанта Слетера

$$\psi_{det} = \begin{vmatrix} u_1(1) & u_2(1) \\ u_1(2) & u_2(2) \end{vmatrix}, \qquad (22)$$

де $u_1 = \alpha\varphi(1)$; $u_2 = \beta\varphi(2)$; $\varphi(1)$ і $\varphi(2)$ – базисні функції, які використовуються в якості рішення модельної задачі (15) – (17). Позначення (1) і (2) є сукупністю координат першого і другого електронів відповідно. Для того, щоб хвильова функція ψ_{det} була антисиметричною, необхідно покласти $\alpha = \beta$. Тоді, енергія електрон-електронної взаємодії визначиться з виразу:

$$E(ee)_{k,\Lambda,n} = \frac{\left\langle \psi_{det} \left| \frac{1}{r_{1,2}} \right| \psi_{det}^* \right\rangle}{\left\langle \psi_{det} \middle| \psi_{det}^* \right\rangle}, \qquad (23)$$

де $1/r_{1,2}$ – енергія кулонівської взаємодії електронів, яку можна представити у вигляді розкладання Неймана в еліпсоїдній системі координат; $r_{1,2}$ – відстань між електронами.

Рішення реальної задачі має вигляд:

$$\psi_{k,\Lambda,n}(t,\mu,\varphi) = \psi_{k,\Lambda,n}(t,\mu,\varphi) + \\ + \int \wp(t,t',\mu,\mu',\varphi,\varphi') W(t',\mu'\varphi') \Psi_{k,\Lambda,n}(t',\mu',\varphi') d\tau'. \quad (24)$$

Збурення, що доводить дану модель до реальної двоцентрової задачі, записується тепер таким чином

$$W(t,\mu) = W(t) + W(\mu) = \frac{C - Z^+}{t+2} + \frac{\Lambda^2 - 1}{4(t+1)^2} + \mu^2 y + \mu Z^-. \quad (25)$$

Оскільки збурення є безперервна і обмежена функція, то ітераційний процес сходитиметься.

Хвильова функція в першому наближенні визначається по формулі

$$\psi^1(t,\mu,\varphi) = \psi(t,\mu,\varphi) + \int G(t,t',\mu,\mu',\varphi,\varphi') W(t',\mu',\varphi') \psi(t,\mu,\varphi) d\tau.$$

Рішення хвильової функції з квантовими числами 1/2, 0, 0 має такий вигляд:

$$\psi^1_{1/2,0,0}(t,\mu,\varphi) = t y^{-\alpha t} e^{\frac{1}{2}} \{ A_1 t + A_2 \ln(t+2) + A_3 + \sum_{r=1}^{\infty} \frac{A_r}{(t+2)^2} + \\ + \left(Z^- \mu + y\mu^2\right) \left[B_1 t + B_3 + \sum_{r=1}^{\infty} \frac{B_r}{(t+2)^2} \right] \}, \quad (26)$$

де $A_1 = -Z^+ - 4\alpha M e^{4\alpha} E_{-i}(-4\alpha) + \frac{3\alpha}{2} + e^{4\alpha} E_{-i}(-4\alpha)(6\alpha^2 + \frac{\alpha}{2});$

$A_2 = -2Z + e^{4\alpha} E_i(-4\alpha) + 1/4;$

$$A_3 = \frac{2}{\alpha} 2Z^+ - \frac{Z^+}{\alpha} - 2(3 + 4\alpha - C)e^{4\alpha} E_i(-4\alpha) - 3\alpha + 2 - \frac{1}{4}\ln 2 -$$

$$-\left(11\alpha + 12\alpha^2 + \frac{1}{2}\frac{C}{4} 3\alpha C\right) \cdot e^{4\alpha} E_i(-4\alpha) - 2Z^+ e^{4\alpha} E_i(-4\alpha) \times$$

$$\times \left[- C - \ln 2 + \sum_{r=1}^{\infty} \sum_{\ell=1}^{r-1} \frac{(-1)^{\ell} B_r}{(4\alpha)^r (r-\ell)!} - \sum_{r=-1}^{\infty} \sum_{\ell=1}^{r} \sum_{p=1}^{r-1} \frac{(-1)^{\ell+p-1} B_r}{(4\alpha)^r (r-\ell)\ldots(r-\ell-p+1)} + \right.$$

$$\left. + \sum_{r=1}^{\infty} \sum_{\ell=1}^{r-1} \frac{(-1)^{r-1} B_r}{(4\alpha)^r (r-\ell)} \right]; \quad A_r = \sum_{\ell-1}^{r-1} \frac{(-1)^r B_r}{(2\alpha)^r (r-\ell) r^{\ell}} \left[3\alpha + \frac{1}{4} Z^+ \right] \cdot 2;$$

$B_1 = -4\alpha e^{4\alpha} E_i(-4\alpha)$; $B_2 = -2\alpha e^{4\alpha} E_i(-4\alpha)$;

$$B_3 = 2 + 2(3 + 4\alpha - C)e^{4\alpha} E_i(-4\alpha) \left[- C - \ln 2 + \sum_{r=1}^{\infty} \sum_{\ell=1}^{r-1} \frac{(-1)^{r-1} B_r}{(4\alpha)^r (r-\ell)!} - \right.$$

$$\left. - \sum_{r=-1}^{\infty} \sum_{\ell=1}^{r-1} \sum_{p=1}^{r-\ell} \frac{(-1)^{\ell+p-1} B_r}{(4\alpha)^{r+p+1} (r-\ell)\ldots(r-\ell-p+1)} + \sum_{r=1}^{\infty} \sum_{\ell=1}^{r-1} \frac{(-1)^{r-1} B_r}{(4\alpha)^r (r-\ell)} \right];$$

$$B_r = \sum_{\ell=1}^{r-1} \frac{(-1)^r B_r}{(2\alpha)^r (r-\ell) 2^{\ell}}.$$

Розрахунки показують, що знаходження хвильових функцій більш високого порядку недоцільне, оскільки виходять дуже громіздкі вирази, а поправки до енергій електронних термів є незначними.

2.2. Екранування ядерних потенціалів зв'язаними електронами

Квантово-механічна модель представляє двоатомну молекулу як два позитивні кулонівські центри із зарядами Z_a і Z_b, що зв'язані валентними електронами. Таке наближення не враховує наявність електронів, що екранують потенціали ядер. Для спрощення розрахунків

молекулярних систем можна вважати, що внутрішні електрони, які не беруть участі в утворенні хімічного зв'язку, знаходяться в станах, що характерні для ізольованих атомів і їх роль зводиться лише до екранування потенціалу ядра. Іншими словами, електричний потенціал, створюваний окремим іоном молекули, можна представити у вигляді суми потенціалів:

$$\varphi = \frac{Z}{r} + \varphi_e, \tag{27}$$

де – φ_e сумарний потенціал, що створюється Z-Z_v зв'язаними електронами; Z – заряд ядра (кількість протонів ядра); Z_v – число, рівне кількості електронів, що залишили атом для утворення хімічного зв'язку молекули.

Природно очікувати, що на великих відстанях від ядра $\varphi_e \to 0$, а на малих відстанях φ_e приймає кінцеве значення. Необхідність введення потенціалу φ_e обумовлена тим, що позитивний заряд протонів локалізований в малій області ядра, а заряд внутрішніх електронів атома розподілений поблизу ядра в області, розміри якої значно перевищують розмір ядра.Потенціал φ_e визначається з рівняння Пуасона

$$\Delta\varphi_e = -4\pi\rho, \tag{28}$$

де $\rho = -\sum_{i=1}^{Z-Z_v} |\psi_i|^2$ – густина заряду зв'язаних електронів; ψ_i – їх хвильові функції.

Якщо функцію φ_e представити у вигляді суми потенціалів, створюваних окремими електронами $\varphi_e = \sum_{i=1}^{Z-Z_v} \varphi_{ei},$, то замість рівняння (28) одержимо систему із Z-Z_v рівнянь

$$\Delta\varphi_{ei} = 4\pi|\psi_i|^2, \tag{29}$$

де $i = 1,..., (Z\text{-}Z_v)$.

Перш ніж приступити до рішення системи (29) необхідно провести усереднювання $|\psi_i|^2$ по сферичних координатах υ і φ. Потенціали, розраховані по приведеній методиці для електронів від 1s- до 4s-групп, представлені в ***табл. 2***.

Таблиця 2

Потенціали екрануючих електронів остову

ψ	Електронні потенціали
1s	$\varphi_e = e^{-2Zr}\left(\frac{1}{r} + Z\right) - \frac{1}{r};$
2s	$\varphi_e = e^{-Zr}\left(\frac{Z^3}{8}r^2 + \frac{Z^2}{4}r + \frac{3}{4}Z + \frac{1}{r}\right) - \frac{1}{r};$
2p	$\varphi_e = e^{-Zr}\left(\frac{Z^3}{24}r^2 + \frac{Z^2}{4}r + \frac{3}{4}Z + \frac{1}{r}\right) - \frac{1}{r};$
3s	$\varphi_e = e^{-\frac{2}{3}Zr}\left(\frac{4}{3^7}Z^5r^4 + \frac{4Z^4}{3^6}r^3 + \frac{4Z^3}{3^4}r^2 + \frac{4Z^2}{3^3}r + \frac{5}{3^2}Z + \frac{1}{r}\right) - \frac{1}{r};$
3p	$\varphi_e = e^{-\frac{2}{3}Zr}\left(\frac{2}{3^7}Z^5r^4 + \frac{2Z^4}{3^6}r^3 + \frac{2Z^3}{3^4}r^2 + \frac{4Z^2}{3^3}r + \frac{5}{3^2}Z + \frac{1}{r}\right) - \frac{1}{r};$
3d	$\varphi_e = e^{-\frac{8}{3}Zr}\left(\frac{2}{81\cdot 135}Z^5r^4 + 2\frac{Z^4}{729}r^3 + \frac{2Z^3}{81}r^2 + \frac{4Z^2}{27}r + \frac{5}{3^2}Z + \frac{1}{r}\right) - \frac{1}{r};$
4s	$\varphi_e = e^{-\frac{1}{3}Zr}\left(\frac{Z^7}{4\cdot 192^2}r^6 - \frac{5Z^6}{192^2}r^5 + \frac{2}{32\cdot 64}Z^5r^4 - 2\frac{Z^4}{8\cdot 192}r^3 + \right.$ $\left. + \frac{19Z^3}{8\cdot 192}r^2 - \frac{Z^2}{4}r + \frac{17}{16}Z + \frac{9}{4r}\right) - \frac{9}{4r}.$

Оскільки в моделі передбачається розподіл електронів по атомним орбіталям, то зрозуміло, що електрони дальніх орбіталей взаємодіятимуть з меншим зарядом, ніж заряд ядра. Тому при визначенні потенціалу $\varphi_{эi}$ як

величини заряду Z необхідно використовувати слетерівські ефективні заряди, тобто заряди, одержані з урахуванням константи екранування $S_{екр}$, яка розраховується за наступними правилами:

- всі атомні орбіталі класифікуються по групах: (1s); (2s, 2p); (3s, 3p); (3d); (4s, 4p) і так далі, тобто, s- та p-орбіталі однієї оболонки групуються разом, а d- та f-орбіталі представляють окремі групи;

- константа $S_{екр}$ визначається як сума внесків: 0,35 від кожного електрона в даній групі (для 1s-группы 0,3); 0,85 від кожного електрона найближчої внутрішньої групи (s або p); 1,0 – від кожного електрона більш глибоких шарів (d або f);

- враховуються тільки електрони, що знаходяться між ядром і досліджуваною оболонкою. Електрони, зовнішні по відношенню до досліджуваного, в екрануванні участі не приймають;

- якщо досліджуваний електрон відноситься до рівня d або f, то внесок усіх внутрішніх груп дорівнює 1,0.

Таким чином, $S_{екр}$ обчислюється по наступній схемі:

$1s = 0{,}3\cdot(1s - 1)$;

$2s = 2p = 0{,}85\cdot(1s) + 0{,}35\cdot(2s + 2p - 1)$;

$3s = 3p = 1{,}0\cdot(1s) + 0{,}85\cdot(2s + 2p) + 0{,}35\cdot(3s + 3p - 1)$;

$3d = 1{,}0\cdot(1s + 2s + 2p + 3s + 3p) + 0{,}35\cdot(3d - 1)$;

$4s = 4p = 1{,}0\cdot(1s + 2s + 2p) + 0{,}85\cdot(3s + 3d + 3p) + 0{,}35\cdot(4s + 4p - 1)$.

При обчисленні констант екранування для даної електронної конфігурації необхідно замість 1s, 2s, ... 4s в правій частині рівності підставити число електронів, що заселяють дану орбіталь. Ефективний заряд обчислюється по формулі $Z_{еф} = Z - S_{екр}$. В результаті розрахунків одержані потенціали $\varphi_\varepsilon(r)$ електронів від 1s- до 4s-групп для зарядів $Z_1 = 1$, $Z_2 = 6$, $Z_3 = 28$ (***рис.** 7*) для деяких молекул рудникової атмосфери.

Як приклад на ***рис. 8*** показана залежність електричного потенціалу від між'ядерної відстані в молекулі CO, створюваного двома валентними

електронами в стані (1/2, 0, 0) і двома валентними електронами в стані (3/2, 0, 0). Порівнюючи з результатами, представленими на ***рис. 7***, можна зробити висновок, що при розрахунку електронних термів в першому наближенні екрануючою дією валентних електронів можна нехтувати.

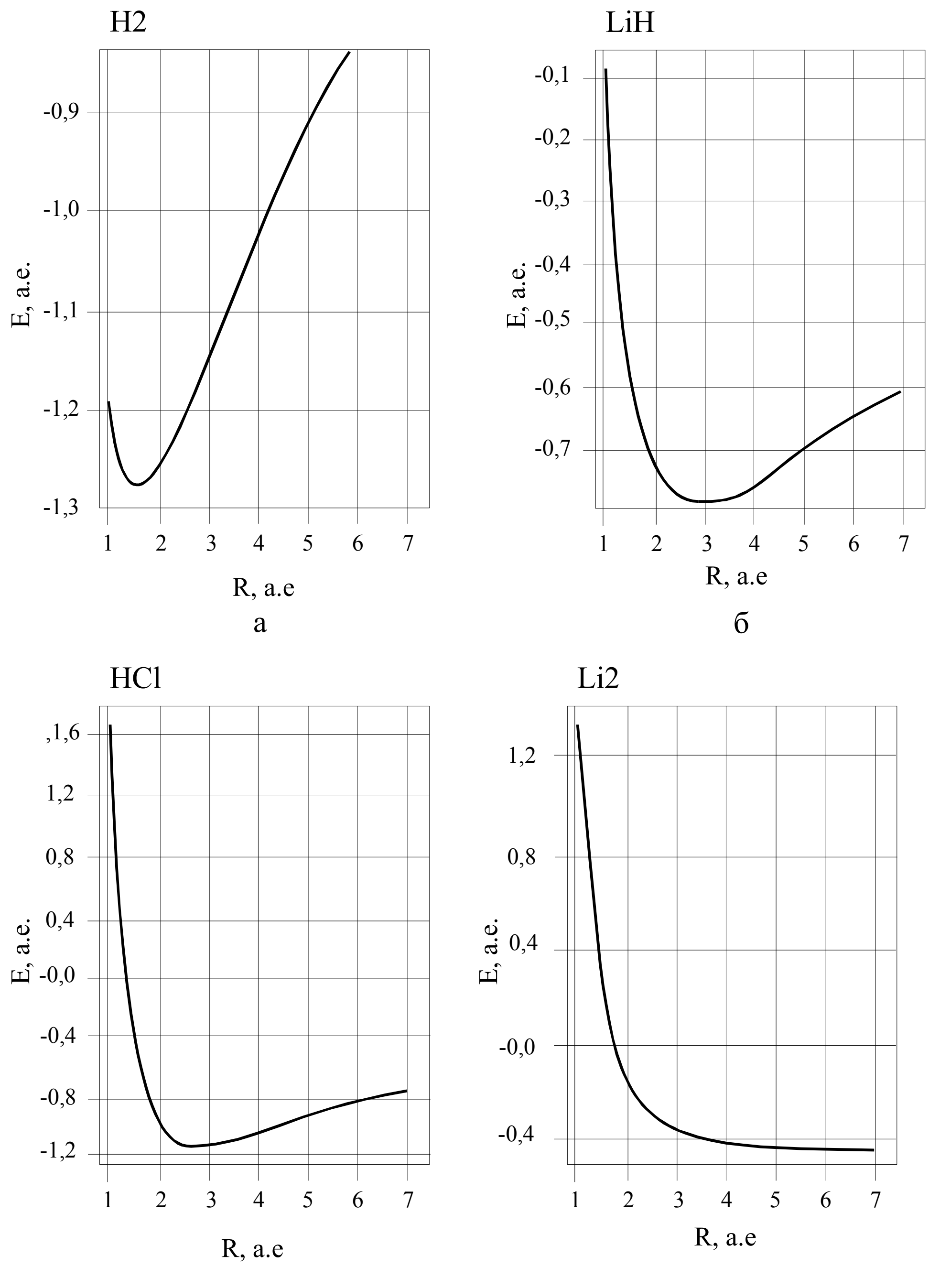


Рисунок 7 – *Електронні терми молекул:* а – H_2; б – LiH; в – HCl; г – Li_2

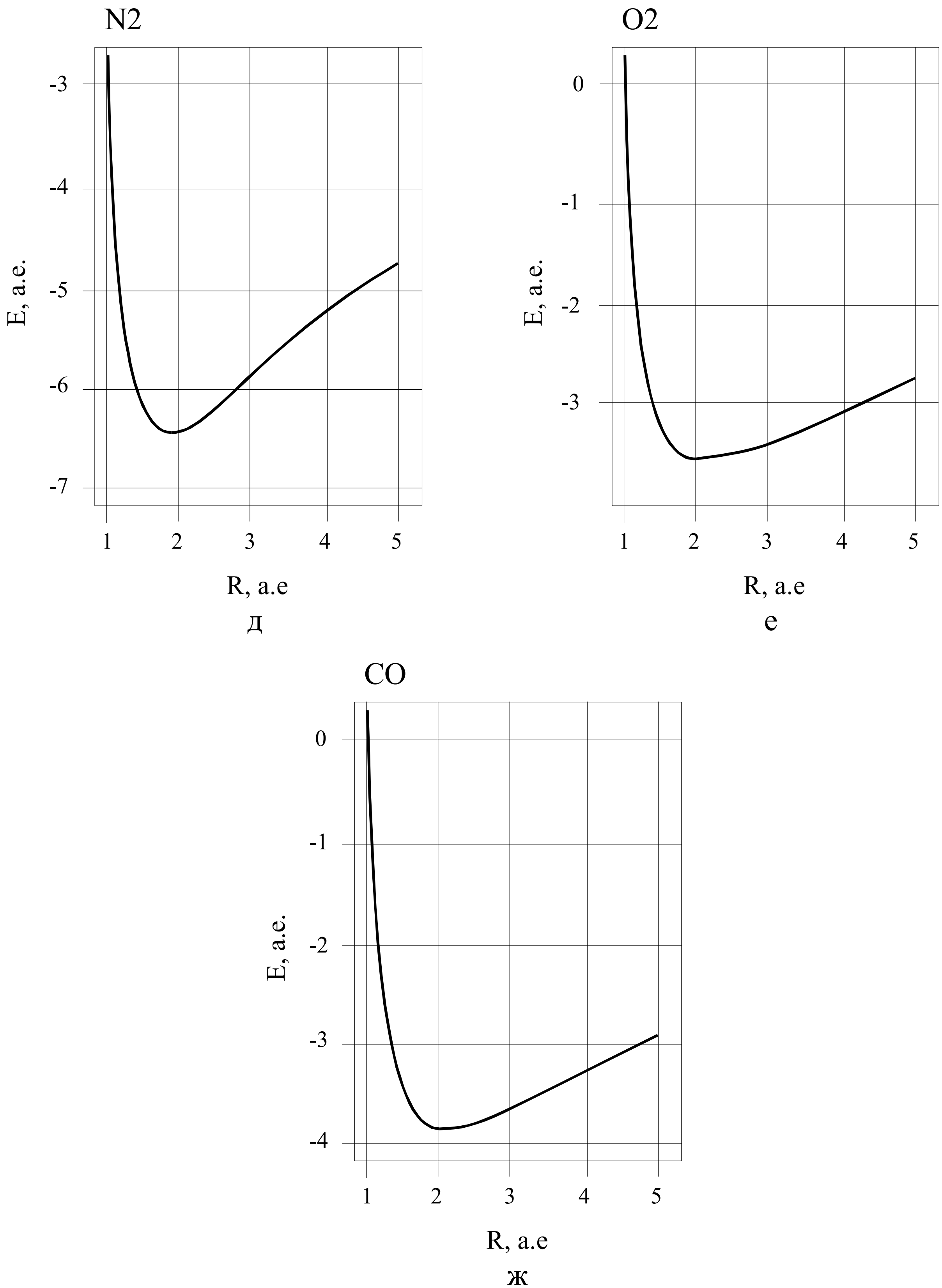


Рисунок 7 – *Електронні терми молекул:* д – N_2; е – O_2; ж – CO

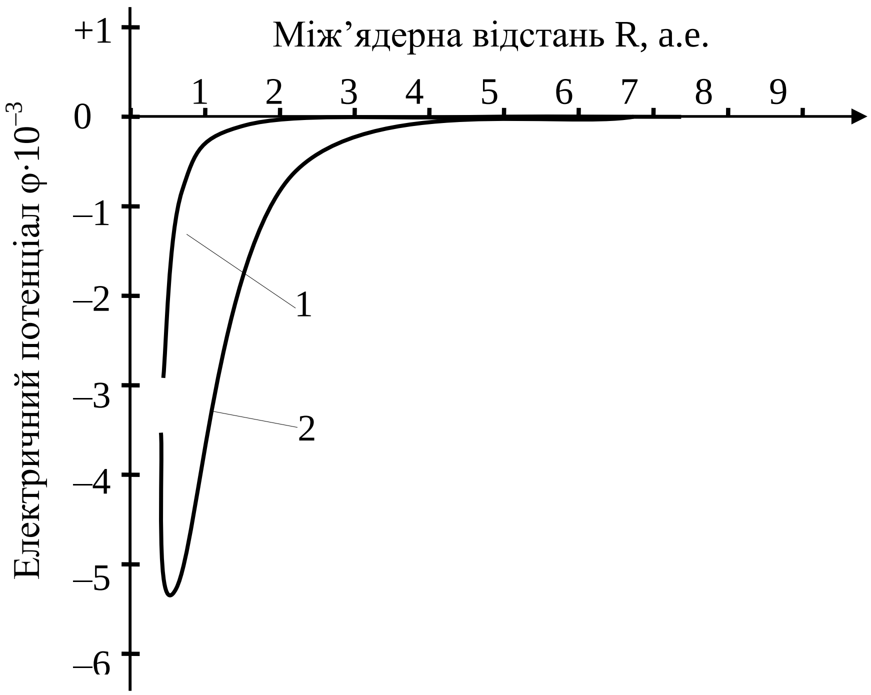


Рисунок 8 – *Залежність електричного потенціалу від між'ядерної відстані в молекулі CO: 1 – валентні електрони в стані (1/2, 0, 0); 2 – валентні електрони в стані (3/2, 0, 0)*

2.3. Екранування ядерних потенціалів валентними електронами

Разом з екрануванням потенціалу ядра зв'язаними електронами необхідно врахувати екранування валентними електронами. Методика, покладена в основу розрахунків, не відрізняється від наведеної вище.

Методику розрахунку покажемо на прикладі обчислення потенціалу, створюваного валентним електроном у стані (1/2, 0, 0). Хвильова функція має вигляд:

$$\psi^2 = \frac{2a \cdot \exp\left(-2a(\lambda - 1)\right)}{\lambda + 1}, \quad \text{де } a = 2b.$$

Розділяючи змінні, одержимо

$$4\pi\left[\frac{\partial}{\partial\lambda}\left(\lambda^2-1\right)\frac{\partial}{\partial\lambda}\right]U(\lambda)=\frac{2a\cdot e^{-2a(\lambda-1)}}{\lambda+1}, \qquad (30)$$

$$4\pi\frac{\partial}{\partial\mu}\left(1-\mu^2\right)\frac{\partial V(\mu)}{\partial\mu}=0. \qquad (31)$$

Шукатимемо рішення рівнянь методом варіації постійних. Спочатку вирішимо однорідні рівняння, внаслідок чого матимемо:

$$U(\lambda)=-\frac{C_1}{2}\ln\left|\frac{\lambda+1}{\lambda-1}\right|+C_2, \qquad (32)$$

$$V(\mu)=-\frac{C_3}{2}\ln\left|\frac{\mu+1}{\mu-1}\right|+C_4, \qquad (33)$$

де C_1, C_2, C_3, C_4 – постійні інтегрування.

Інтегрування проводимо за умови, що $\varphi\to0$ при нескінченному видаленні від молекули і приймає кінцеве значення при $\lambda\to1$ $\mu\to\pm1$. Оскільки хвильова функція $\varphi_{1/2,\ 0,\ 0}$ не залежить від змінної, то для знаходження потенціалу необхідно вирішити рівняння (30).

Після нескладних перетворень одержуємо

$$\varphi_{\frac{1}{2},0,0}=-\frac{1}{8\pi}\left[\left(1-\frac{1}{2a}\right)\ln\left|\frac{\lambda+1}{\lambda-1}\right|e^{-2a(\lambda-1)}+\right.$$
$$\left.+\left(\frac{1}{2a}-\frac{1}{4a^2}\right)\ln\left|\frac{\lambda+1}{\lambda-1}\right|e^{-2a(\lambda-1)}-\frac{3}{4a^2}E_i\left(-2a(\lambda+1)\right)-\frac{1}{2a^2}E_i\left(-2a(\lambda-1)\right)\right]. \qquad (34)$$

Аналогічно одержуємо для стану (3/2, 0, 0)

$$\varphi_{\frac{3}{2},0,0}=-\frac{1}{8\pi}\left\{\ln\left|\frac{\lambda+1}{\lambda-1}\right|e^{-2a(\lambda-1)}\left[\lambda\left(1+\frac{13}{4a}-\frac{1}{a^2}\right)+\lambda^2\left(1+\frac{1}{a}-\frac{3}{2a^2}\right)+\right.\right.$$

$$\left.+\lambda^3+\frac{1}{2a}+\frac{3}{4a^2}+\frac{7}{8a^3}\right]+e^{-4a}E_i\left(-2a(\lambda-1)\right)\left[\frac{1}{a}+\frac{3}{4a^2}+\frac{7}{4a^3}\right]- \qquad (35)$$

$$\left.-e^{-2a(\lambda-1)}\left[\lambda\left(\frac{1}{2a}+\frac{5}{4a}\right)-\frac{1}{a}+\frac{1}{2a^2}\right]\right\}.$$

Представлені рішення задовольняють умовам на нескінченності $\lambda\to\infty$ і при $\lambda\to 1$ похідні, аж до другого порядку, існують і є безперервними функціями.

Вперше у квантовій механіці розроблено метод розрахунку стійкості речовини, що заснований на рішенні задачі про рух електрона в полі двох кулонівських центрів, що враховує вплив третього кулонівського центру на хімічний зв'язок.

Рішення рівняння Пуасона (усередненого по напрямах в просторі), знайдені в наближенні центрального поля електричного потенціалу, створюваного зв'язаними електронами. Заряди ядра, що входять в одержані вирази, розраховувалися за правилом Слетера. Розроблений новий підхід, який враховує поляризацію електронних остовів при їх взаємному впливі один на одного. Разом з цим, одержані рішення рівняння Пуассона в еліпсоїдальній системі координат для знаходження потенціалів, створюваних валентними електронами. Це дозволяє врахувати додаткове екранування ядерного потенціалу електронами, що забезпечують хімічний зв'язок в молекулі. Розрахунки показали, що така модель дозволяє надавати не тільки якісну, але й кількісну оцінку поведінки дво- і триатомних молекул. Слід підкреслити, що модель не передбачає яких-небудь інших взаємодій, а дає лише можливість зрозуміти динаміку взаємодії однієї молекули з одним іоном певної

валентності [9; 37].

Вперше встановлені закономірності поведінки хімічного зв'язку і його енергії $E(Z^{(\pm)};R)$ у присутності іонів (де E – енергія хімічного зв'язку, R – відстань між атомами, Z± – знак і величина заряду іона) залежно від відстані між молекулою та іоном, валентності іона, напруженості зовнішнього електричного поля та інших параметрів [38-39]. Оскільки реальна температура фізичної, хімічної та біологічної систем завжди перевищує 0 К, то не важко зрозуміти, що із збільшенням температури функції $E(Z^{(\pm)};R)$ матимуть тенденцію до більш сильної положистості. Іншими словами, збільшення температури системи приводить до розриву зв'язків молекул на таких відстанях від точкових зарядів, які перевищують у декілька разів характерні міжатомні відстані у твердому тілі.

Встановлено, що відстань від іона, на якому відбувається розрив зв'язку, росте із збільшенням валентності іона, густини розподілу зарядів на поверхні або із збільшенням температури за інших рівних умов та із зменшенням енергії зв'язку молекули [9]. Так у молекул CO_2 розрив зв'язків відбувається на більших відстанях від заряду, ніж молекул CO.

2.4. Урахування впливу зовнішніх кулонівських центрів на електронний терм молекули

При рішенні багатьох задач квантової хімії виникає проблема урахування впливу кулонівських потенціалів на електронний стан молекули. Для розрахунку стійкості кристалічної структури речовини використовувалася розглянута вище квантово-механічна модель. В першому наближенні поправку до електронного терму можна визначити з виразу

$$\Delta E(R) = \sum_{j=1}^{n} \sum_{i=1}^{N} \frac{\left\langle \psi_j \left| \frac{Z_i}{r_{ij}} \right| \psi_j \right\rangle}{\left\langle \psi_j | \psi_j \right\rangle}, \tag{40}$$

де Z_i/r_{ij} – кулонівський потенціал, створюваний i-м зарядом Z_i, діючим на j-й електрон молекули; n – кількість валентних електронів, на зв'язку.

Кулонівський потенціал в еліпсоїдній системі координат знову представимо у вигляді розкладання Неймана

$$W(\lambda, \mu, \varphi) = \frac{2Z_3}{R} \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{m=-k}^{k} (-1)^m \cdot (2k+1) \cdot \left[\frac{(k-|m|)!}{(k-|m|)!} \right]^2 \times$$
$$\times P_k^{|m|}(\lambda_<) \cdot Q_k^{|m|}(\lambda_>) \cdot P_k^{|m|}(\mu_i) \cdot P_k^{|m|}(\mu) \cdot e^{im(\varphi-\varphi_i)}, \tag{41}$$

де $\lambda_<$, $\lambda_>$ – менша і велика з координат λ і λ_i, $P_k^{|m|}$ і $Q_k^{|m|}$ – функції Лежандра I і II-го роду; $\mu_i = \frac{R_{1i} - R_{2i}}{R}$, $\lambda_i = \frac{R_{1i} + R_{2i}}{R}$

Якщо хвильові функції не залежать від координати, як, наприклад, для перших трьох основних станів (15) – (17), то матричний елемент $<\psi_j|W|\psi_{j>}$ можна значно спростити:

$$\left\langle \psi_i | W | \psi_i \right\rangle = \frac{\pi Z_i R^2}{2} \left[Q_0(\lambda_i) I_1 + I_2 - \frac{10}{3} \cdot P_2(\mu_i)(Q_2(\lambda_i) I_3 + P_2(\lambda_i) I_4) \right], \tag{42}$$

тут

$$\left. \begin{aligned} I_1 &= \int_1^{\lambda_i} |\psi_i|^2 \left(\lambda^2 - \frac{1}{3} \right) d\lambda; \quad I_2 = \int_{\lambda_i}^{\infty} |\psi_i|^2 \left(\lambda^2 - \frac{1}{3} \right) \cdot \frac{1}{2} \ln \frac{\lambda+1}{\lambda-1} d\lambda; \\ I_3 &= \int_1^{\lambda_i} |\psi_i|^2 \frac{(3\lambda^2 - 1)}{2} d\lambda; \quad I_4 = \int_{\lambda_i}^{\infty} |\psi_i|^2 \left[\frac{(3\lambda^2 - 1)}{2} \ln \frac{\lambda+1}{\lambda-1} - \frac{3}{2} x \right] d\lambda. \end{aligned} \right\}. \tag{43}$$

Обчисливши інтеграли (43), одержуємо наступні вирази для

поправок до енергій електронного терму молекули, що враховують дію "третіх" центрів на молекулу:

$$\Delta E(R)_{1/2,0,0} = \sum_{i=1}^{n} \frac{4aZ_i}{R\left[\frac{1}{2a} - \frac{4a}{3} e^{4a} E_i(-4a)\right]} \times$$

$$\times \left\{ Q_0^0(\lambda_i)\left[\frac{2}{3} e^{4\alpha} E_i(-4a) - \frac{1}{4a^2}\right] - \frac{1}{8a^2 e^{2\alpha}(\lambda_3 - 1)} [P_2(\lambda_i)P_2(\mu_i) - 1] \times \right.$$

$$\times \left[e^{2\alpha(\lambda_3+1)} E_i(-2a(\lambda_3+1)) - e^{2\alpha(\lambda_3-1)} E_i(-2a(\lambda_3+1)) - Q_2(\lambda_3)P_2(\mu_3)\right] \times$$

$$\times \frac{2}{3} e^{4\alpha} E_i(-4a) + \left(\lambda_3^2 - 1\right) e^{4\alpha} E_i(-2a(\lambda_3+1)) + e^{-2\alpha(\lambda_3-1)}\left(\frac{1}{2a} - \frac{1}{4a^2} - \frac{\lambda_3}{2a}\right) +$$

$$+ Q_0(\lambda_3)P_2(\lambda_3)P_2(\mu_3)\left[\left(\lambda_3^2 - 1\right) e^{4\alpha} E_i(-2a(\lambda_3+1)) - \left(\frac{1}{2a} - \frac{1}{4a^2} - \frac{\lambda_3}{2a}\right)\right] \times$$

$$\left. \times e^{-2\alpha(\lambda_3-1)} - P_2(\lambda_3)P_2(\mu_3)\left[e^{4\alpha}(\lambda_3+1) E_i(-2a(\lambda_3+1)) + \frac{1}{2a} e^{-2\alpha(\lambda_3-1)}\right]\right\}.$$

$$\Delta E(R)_{3/2,0,0} = \Delta E(R)_{1/2,0,0} + \frac{2Z_i}{R}\left\{\left[2Q_0(\lambda) - \frac{9}{4} P_2(\mu_2)\right] \times \right.$$

$$\times \left[\left(\frac{1}{a} + \frac{1}{2a^2} + \frac{1}{3}\right) - \frac{8a}{3} e^{4a}(1+a) E_i(-4a) - 2a\lambda_2^3 + (2a-1)\lambda_2^2 + \right.$$

$$\left. + \frac{2a}{3} + \frac{3}{4a^2} + \frac{4}{3} + \frac{8a(1+a)}{3} e^{4a} E_i(-2a(\lambda_2+1))\right] + \left[1 - \frac{9}{4} P_2(\mu_2)P_2(\lambda_2)\right] \times$$

$$\times \left[2Q_0(\lambda_2) e^{-2\alpha(\lambda_2-1)}\left(2a\lambda_2^3 + (1-2a)\lambda_2^2 + \lambda_2\left(\frac{1}{a} + \frac{4a}{3}\right) - \frac{2}{3} - \frac{4a}{3} - \frac{3}{4a^2}\right) + \right.$$

$$+ \frac{16a(1+a)}{3} e^{4a} E_2(-2a(\lambda_2+1)) + e^{-2\alpha(\lambda_2-1)}\left[\lambda_2\left(1 - \frac{1}{2a}\right) + \frac{17}{3} - \frac{7}{a} + \frac{2a}{3}\right] +$$

$$+ e^{4\alpha} E_2 \cdot (-2a(\lambda_2+1))\left(\frac{28a}{3} - 6 + \frac{10}{a} - \frac{5}{4a^2}\right) + \frac{4a}{3}(1+a) e^{4\alpha} E_2^2 \cdot (-2a(\lambda_2+1)) +$$

$$\left. + \frac{4a}{3}(1+a)\left[E_i(-2a(\lambda_2-1))(\lambda_2+1) - e^{4\alpha} E_i^2(-2a(\lambda_2+1))(\lambda_2-1)\right]\right] +$$

$$+ \frac{9}{4} P_2(\mu_2)P_2(\lambda_2)\left[2a\lambda_2^4 + 4\lambda_2^3(1-a) + \lambda_2^2\left(\frac{3}{a} - 1 + \frac{4a}{3}\right) + \right.$$

$$+ \lambda_2\left(\frac{3}{a^2} - \frac{1}{a} - \frac{4a}{3} - \frac{4}{3}\right) + \frac{4a}{3} - \frac{4}{3} - \frac{3}{4a^2} + \frac{3}{a^2} +$$

$$\left.\left. + \frac{8a}{3} e^{4\alpha}(1+a) E_i^2(-2a(\lambda_2-1))\right]\right\}$$

На ***рис. 9*** представлені розрахунки електронних термів молекули N_2, що знаходиться в полі зовнішнього кулонівського центру, розташованого на різних відстанях H по нормалі, що проходить через центр вісі молекули. Напруженість електричного поля одновалентного іона на відстані 10^{-9} м складає ~$1{,}5\cdot10^7$ В/см. При зменшенні відстані до іону напруженість збільшується. Навіть при температурі 0 К напруженість поля іона є руйнівною для будь-якого хімічного зв’язку.

Дія полю заряду на молекулу призводить до "розпушування" її хімічного зв'язку. Вплив зовнішнього поля заряду (кулонівського центру) слабшає із збільшенням відстані від молекули. Закономірності змінювання енергії зв’язку молекул повітряної атмосфери O_2, CO_2, та CO від знаку, величини точкового заряду і відстані від заряду мають якісну аналогію з поведінкою зв’язку молекули N_2 (***рис. 9***). Характер змінювання стану хімічного зв'язку мало відрізняється від знаку точкового заряду (***рис. 10***).

2.5. Визначення коливальних рівнів молекул

Основним каналом розпаду молекул і утворення атомів в плазмі кисню та азоту є дисоціація прямим електронним ударом. При аналізі механізмів утворення атомів необхідно враховувати можливість ступеневої дисоціації молекул O_2, CO_2 та N_2 при їх взаємодії з коливально-збудженими однойменними частинками. Величини енергій розриву зв’язків у молекулах, як правило, значно перебільшує величину коливального кванту. Очевидно, що у процесі дисоціації можуть прийняти участь тільки молекули, що знаходяться на високому коливально-збудженому рівні. У припущенні про триноровський розподіл коливально-збуджених молекул, концентрація збуджених частинок з енергією, що перевищують поріг дисоціації, складає близько $10^{11}\ldots10^{12}$ см$^{-3}$.

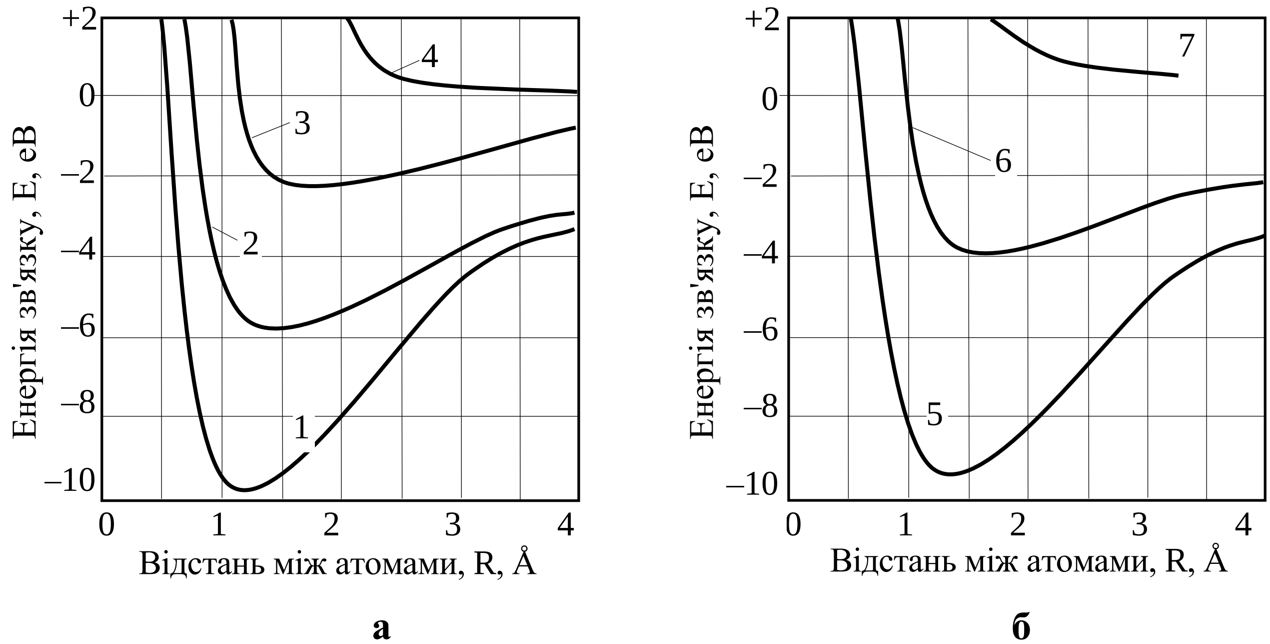


Рисунок 9 – *Змінювання потенційної енергії E(R) молекули N_2 у полі негативного заряду Z:* ***а*** *– від величини Z (відстань Н від заряду до хімічного зв'язку $2{,}5\cdot10^{-10}$ м);* ***б*** *– від відстані Н при Z=(–4). 1 – не збурена молекула; 2, 3 та 4 – відповідно молекула у полі заряду Z (–2), (–4) и (–8); 5, 6 и 7 – молекула від заряду відповідно на відстані Н (м): 10^{-9}, $5\cdot10^{-10}$ та $1{,}5\cdot10^{-10}$*

При знаходженні коливальних рівнів молекули використовується рівняння Шредінгера, в якому енергія електронного терму апроксимується потенціалом Морса:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2}+\frac{2MR_0^2}{\hbar^2}\left[E-Ae^{-2\alpha x}+2Ae^{-\alpha x}\right]\psi=0. \qquad (44)$$

Тут $V(x)=\left(Ae^{-2\alpha x}-2Ae^{-\alpha x}\right)$ – потенціал Морса, $x=\frac{R-R_0}{R_0}$; R_0 –

рівноважна відстань; $M = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$ – приведена маса; A – параметр, що визначає енергію дисоціації хімічного зв'язку; α – знаходиться з умови перетину модельної і реальної потенційних кривих з віссю R.

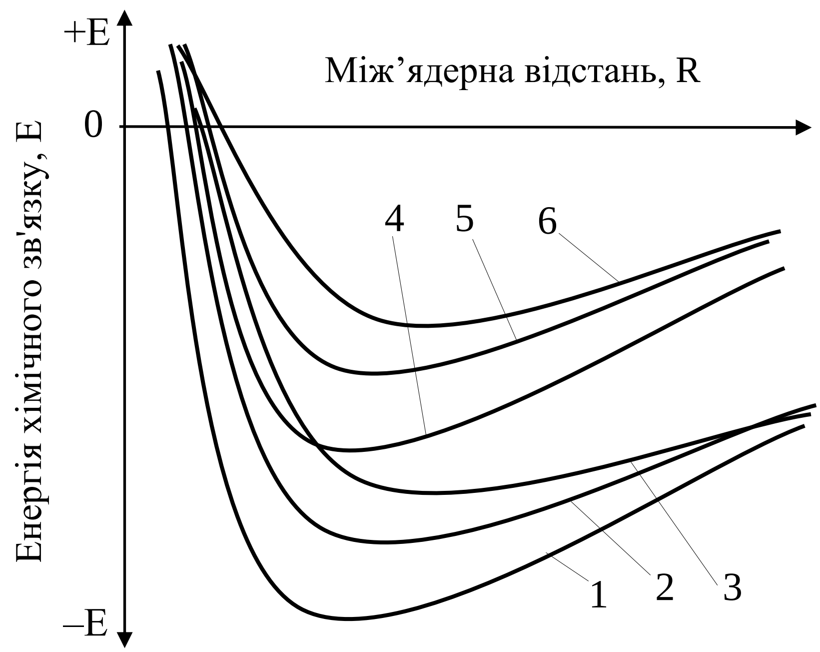


Рисунок 10 – *Характерна динаміка змінювання потенційної енергії E(R) хімічного зв’язку якої завгодно молекули від наближення її до точкового заряду: 1, 4 – молекула незбурена; 2, 3 – відповідно заряд негативний (–1) і (–2); 5, 6 – відповідно заряд позитивний (+1) і (+2)*

Якщо ввести нову змінну $t = 2\sqrt{2MAR^2{}_0 \cdot e^{\alpha x} / \alpha x,}$ то рівняння (44) перетвориться до вигляду:

$$\frac{d^2\psi}{dt^2} + \frac{d\psi}{tdt} + \left(-\frac{1}{4} + \frac{n + s + \frac{1}{2}}{t} - \frac{s^2}{t^2} \right)\psi = 0, \qquad (45)$$

де введені наступні позначення:

$$n+s+\frac{1}{2} \;=\; \frac{\sqrt{2MAR^2{}_0}}{\alpha h}, \quad s^2=-\frac{2R^2{}_0ME}{\alpha^2h^2}.$$

Зацікавленість представляє дискретний спектр E<0. Якщо прийняти, $\psi(t)=t^{\frac{1}{2}}\varphi(t)$, то одержимо рівняння Уіттекера

$$\frac{d^2\psi}{dt^2}+\left(-\frac{1}{4}+\frac{n+s+\frac{1}{2}}{t}+\frac{\frac{1}{4}-s^2}{t^2}\right)\psi=0. \qquad (46)$$

Рівняння (46) має два лінійно незалежних рішення

$N_{n+s+1/2}$ і $W_{n+s+1/2}$.

Для утворення зв'язаного стану потрібна правильна поведінка хвильової функції на нескінченності. З цієї причини рішенням може бути тільки функція $M_{n+s+1/2}$:

$$M_{n+s+\frac{1}{2}}(t)^{s+\frac{1}{2}}e^{-\frac{1}{2t}}\left\{1+\frac{(-n)\cdot t}{1!(2s+1)}+\frac{(-n)(-n+1)}{2!(2s+1)(2s+2)}t^2+\ldots+\right\}.$$

Якщо s і n дискретні, то ряд у фігурних дужках обривається. Це приводить до умови, коли n = 0, 1, 2… . Коливальні рівні визначаються із рівняння:

$$E^m{}_n=-A\left[1-\frac{\alpha h}{\sqrt{2MAR_0{}^2}}(n+\frac{1}{2})\right]^2.$$

Таким чином, використовування (як наближення до електронного терму молекули) потенціалу Морса приводить до простого рішення задачі знаходження коливального спектру молекули.

На ***рис. 11*** показані результати розрахунку коливальних рівнів молекули NO, що знаходиться у збуджених станах (1/2, 0, 0) і (3/2, 0, 0).

При розрахунку матричних елементів необхідно провести інтеграцію по координатах першого і другого електронів. Для цього можна представити вираз $1/r_{1,2}$ у вигляді розкладання Неймана в еліпсоїдній системі координат:

$$\frac{1}{r_{1,2}} = \frac{2}{R}\sum_{p=0}^{\infty}\sum_{m=-p}^{p}(-1)^m(2p+1)\left[\frac{(p-|m|)!}{(p+|m|)!}\right]^2 \times$$
$$\times P_p^{|m|}(\lambda_<)Q_p^{|m|}(\lambda_>)P_p^{|m|}(\mu)Q_p^{|m|}(\mu_3)e^{im(\varphi_1-\varphi_2)},$$

де $\lambda_i = \frac{r_{a_i} + r_{b_i}}{R}$, $\mu_i = \frac{r_{a_i} - r_{b_i}}{R}$, i = 1,2-координати електронів; $\lambda_<$, $\lambda_>$ – велика або менша з λ_1 і λ_2; $P_p^{|m|}(\lambda_<)$ і $Q_p^{|m|}(\lambda_>)$ приєднані функції Лежандра І і ІІ роду.

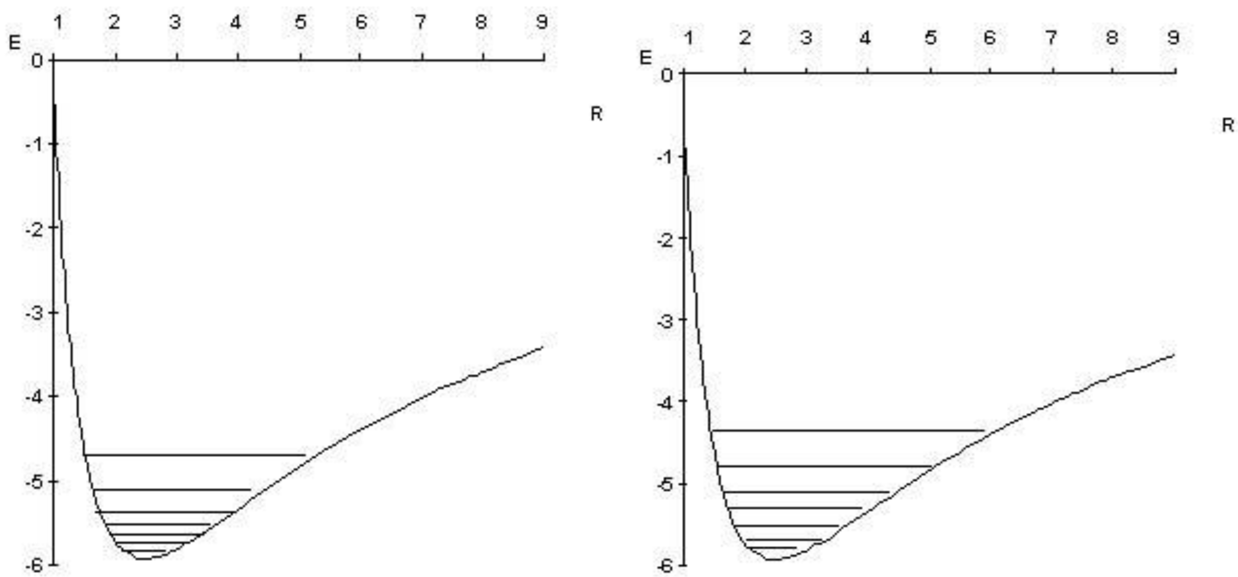
В результаті обчислень одержимо

$$E(ee)_{\frac{1}{2},0,0} = \frac{4}{R}\cdot\left[\left(\frac{3}{40b^2}+\frac{1}{20b}\right)(c+\ln 2b)+e^{8b}E_i^2(-8b)\times\right.$$
$$\times\left(\frac{3}{40b^2}-\frac{11}{20b}+\frac{7}{5}-\frac{8b}{15}\right)+e^{8b}\cdot E_i^2(-4b)\cdot\frac{4b^2}{15}+e^{4b}\cdot E_i(-4b)\times$$
$$\left.\times\left(-\frac{3}{20b^2}+\frac{1}{2b}-\frac{1}{5}\right)+\frac{1}{8b}-\frac{1}{10}\right]\times\left[\frac{1}{2b}-\frac{4}{3}\cdot b\cdot e^{4b}\cdot E_i(-4b)\right]^{-2},$$

де c – постійна Ейлера.

Енергію електрон-електронної взаємодії в станах (3/2, 0, 0), (5/2, 0, 0) із задовільною точністю можна розраховувати по формулі (25), якщо величину b визначати з (14).

Спроможність молекули до участі у хімічних реакціях визначається рівнем її коливального стану, тобто вплив поля заряду на хімічний зв'язок переводе молекулу до якогось визначеного коливально-збудженого стану. Особливо це буде помітним під час збільшення температури системи: чим вища температура, тим на більшій відстані від заряду здійснюється руйнування молекули.



а б

Рисунок 11 – *Коливальні рівні молекули NO: а – в стані (1/2, 0, 0); б – (3/2, 0, 0)*

Вперше розроблено модель розрахунку електронних молекулярних термів з урахуванням екранування ядерних потенціалів електронними остовами зв'язаних електронів. Апробація моделі здійснювалася при оцінюванні електронних термів двоатомних молекул CO, O_2, N_2, LiH, H_2,

Li_2, HCl та інші. Особлива увага приділялася розробці методики розрахунків рівнів коливально-збуджених станів молекул газу [40]. Ці роботи є дуже важливими при дослідженнях хімічних реакцій, що протікають у газах під час електричного розряду.

У рівнянні балансу коливальної енергії входять константи швидкості, які описують релаксацію молекул азоту відповідно на N_2 і 0. Не дивлячись на малу концентрацію атомів кисню у повітрі (стаціонарна концентрація кисню дорівнює 10^{16} $см^{-3}$), пов'язана з ними релаксація носить неадіабатичний характер і за швидкістю порівняльна з релаксацією на азоті. Швидкості реакції та релаксації знаходяться в залежності від концентрації атомів кисню, які гинуть головним чином у тримолекулярній реакції озонування.

Встановлено, що при високому виході оксидів суттєвий вклад вносять також процеси доокислення NO. Встановлено також, що утворення NO ефективно здійснюється у пасивній фазі із збереженням необхідного ступеню нерівноважності. Аналогічні результати одержані і для CO_2. Важливою загальною якісною особливістю нерівноважних плазмохімічних процесів, що стимулюються коливальним збудженням, є те, що час реакції у пасивній фазі набагато менший за час коливальної релаксації.

Стійкість оксиду азоту в зворотних реакціях визначається головним чином за двома параметрами: концентрацією атомарного азоту і температурою. У першому випадку загибель окису азоту незначна і може виконуватися лише за умов підвищення температури кисню за 1000 К. У другому випадку для здійснення зворотних реакцій потрібне подолання високого активаційного бар'єру і лише при 1500 К.

З точки зору енергетичної ефективності найбільш перспективними є процеси, що протікають селективно через коливально-збуджений стан молекул при значному відриві коливальної температури від

поступальної. Такі процеси, як свідчать теоретичні розрахунки та результати експериментальних досліджень, найбільш просто реалізуються у газах N_2, CO і CO_2, які не тільки інтенсивно коливально-збуджуються, а ще й відносно повільно релаксують.

Змінювання концентрації кисню від 20 до 40% в азотно-кисневій газовій суміші приводе до збільшення розрядної напруги на 15%. Більш суттєві змінювання вольт-амперних характеристик розряду спостерігаються при збільшенні вмісту озону в повітрі.

3. МОДЕЛЬ КВАНТУВАННЯ ЕЛЕКТРОНА В ПОЛІ ЛІНІЙНОГО ЛАНЦЮЖКА ІЗ N КУЛОНІВСЬКИХ ЦЕНТРІВ

Експериментально встановлено, що при електричному розряді хімічні реакції протікають в газах між негативними, позитивними та нейтральними молекулами і атомами. Подолання енергетичного бар’єру реакцій полегшується при участі збуджених частинок. Хімічні реакції також протікають між поверхневими атомами металів і збудженими молекулами газу. В цьому випадку моделювання імовірних фізико-хімічних процесів здійснювалося з урахуванням особливостей ланцюжкових структур.

Розглянемо кінцевий лінійний ланцюжок атомів завдовжки R. Заряд першого атома позначимо через Z_a, а заряд N-го через Z_b. В еліпсоїдній системі координат (λ, μ, φ)

$$\lambda = \frac{r_a + r_b}{R}; \quad \mu = \frac{r_a - r_b}{R};$$

де r_a і r_b – відстань від електрона до першого і N-го атома відповідно.

Розглянемо математичну задачу про стан електрона в полі N кулонівських центрів. Для цієї моделі рівняння Шредінгера в атомній системі координат буде таким:

$$\Delta\psi - [E - U(\lambda,\mu,\varphi]\cdot\psi = 0, \tag{47}$$

де E – енергія електрона, U – оператор потенційної енергії системи N кулонівських центрів. Представимо U(λ, μ, φ) у наступному виді:

$$U(\lambda, \mu, \varphi) = \frac{2}{R} \cdot \left\{ \frac{Z_a}{\lambda + \mu} + \frac{Z_b}{\lambda - \mu} + \sum_{i=2}^{N-1} \Phi_i(Z_i, \lambda, \mu, \varphi) \right\}. \quad (48)$$

Тепер запишемо потенціал Φ_i в декартовій системі координат, при цьому вісь OZ направимо від заряду Z_a до заряду Z_b.

$$\Phi_i(Z_i, x, y, z) = \frac{Z_i}{\sqrt{x^2 + y^2 + \left(z - \frac{R \cdot i}{N-1} \right)^2}}. \quad (49)$$

Далі робимо перехід $\Phi_i(Z_i, x, y, z) \rightarrow \Phi_i(Z_i, \lambda, \mu, \varphi)$, при цьому використовуємо наступні співвідношення

$$x^2 = \frac{R^2}{4} \cdot (\lambda^2 - 1)(1 - \mu^2) \cdot \cos^2 \varphi; \quad (50)$$

$$y^2 = \frac{R^2}{4} \cdot (\lambda^2 - 1)(1 - \mu^2) \cdot \sin^2 \varphi; \quad (51)$$

$$z^2 = \frac{R^2}{4} \cdot \left(\lambda^2 \cdot \mu^2 - \frac{4i}{N-1} \cdot \lambda\mu + \frac{4i}{(N-1)^2} \right). \quad (52)$$

Підставляємо у рівняння (49) вирази (50) – (52):

$$\Phi_i(Z_i, \lambda, \mu, \varphi) = \frac{2Z_i}{R(\lambda + \mu)} \cdot \left(\lambda^2 + \mu^2 - 1 + \frac{4i}{N-1} - \frac{4i^2}{(N-1)^2} \right)^{-\frac{1}{2}}.$$

Після таких нескладних перетворень потенціал $U(\lambda, \mu, \varphi)$ прийме вид:

$$U(\lambda,\mu,\varphi)=\frac{2}{R}\cdot\left\{\frac{Z_a}{\lambda+\mu}+\frac{Z_b}{\lambda-\mu}+\sum_{i=2}^{N-1}\left[\frac{Z_i}{\lambda+\mu}+\varphi_i(\lambda,\mu,\varphi,i)\right]\right\}. \quad (53)$$

де $\varphi_i(\lambda,\mu,\varphi)=\dfrac{2Z_i}{R(\lambda+\mu)}\cdot g_i(\lambda,\mu,\varphi,i)$,

$$g_i=\frac{2Z}{R(\lambda+\mu)}\cdot\left\{\frac{1}{\left(1-\dfrac{(1+2\lambda\mu)(N-1)^2+4i\lambda\mu(N-1)-4i^2}{(\lambda+\mu)^2(N-1)^2}\right)^{\frac{1}{2}}}-1\right\}.$$

Тоді (48) можна переписати наступним чином:

$$U(\lambda,\mu,\varphi)=\frac{2}{R}\cdot\left\{\frac{Z_a}{\lambda+\mu}+\frac{Z_b}{\lambda-\mu}+\sum_{i=2}^{N-1}\left[\frac{Z_i}{\lambda+\mu}+\frac{Z_i}{\lambda+\mu}\cdot g_i(\lambda,\mu,\varphi,i)\right]\right\} \quad (54)$$

Знання хвильової функції для потенціалу $U(\lambda, \mu, \varphi)$ без $\varphi_i(\lambda, \mu, \varphi)$, дає можливість визначити хвильову функцію для потенціалу (54) по теорії збурення з функцією Гріна таким чином:

$$\psi_{k,\Lambda,n}=\psi(Z_a,Z_b,Z_i)+\int\Im(t,t',Z_a,Z_b,Z_i)\cdot\omega(t',Z_a,Z_b,Z_i)\times$$
$$\times\psi_{k,\Lambda,n}(t',Z_a,Z_b,Z_i)\cdot d\tau,$$

де $\omega(t', Z_a, Z_b, Z_i) = \frac{2Z_i}{R(\lambda+\mu)} \cdot \left(\lambda^2 + \mu^2 - 1 + \frac{4i}{N-1} - \frac{4i^2}{(N-1)^2}\right)^{-\frac{1}{2}} =$

$$= \sum_{i=2}^{N-1} \frac{2Z_i}{R(\lambda+\mu)} \cdot g_i(\lambda, \mu, \varphi, i).$$

Якщо позначимо $Z_a = Z_1 + \sum_{i=2}^{N-1} Z_i$, $Z_b = Z_N$, то одержимо потенціал, що відповідає рівнянню (47), яке в еліпсоїдних координатах має вид:

$$\left\{\frac{4}{R^2(\lambda^2-\mu^2)} \cdot \left[\frac{\partial}{\partial\lambda}(\lambda^2-1)\frac{\partial}{\partial\lambda} + \frac{\partial}{\partial\mu}(1-\mu^2)\frac{\partial}{\partial\mu} + \frac{4}{R^2(\lambda^2-1)(1-\mu^2)}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right]\right\}\psi + \quad (55)$$
$$+ 2 \cdot [E + U(\lambda,\mu)]\psi = 0.$$

Для кулонівського потенціалу після представлення рішення у вигляді $\psi = \xi(\Lambda)\eta(\mu)\Phi(\varphi)$ рівняння (55) розділяється на три звичайні диференціальні рівняння другого порядку:

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} + \Lambda^2\right]\Phi(\varphi) = 0,$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial\mu}(1-\mu^2)\frac{\partial}{\partial\mu} - \frac{\Lambda^2}{1-\mu^2} - \mu^2\varepsilon + \mu Z^- - K\right]\eta(\mu) = 0,$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial\lambda}(\lambda^2-1)\frac{\partial}{\partial\lambda} - \frac{\Lambda^2}{\lambda^2-1} + \lambda^2\varepsilon + \lambda Z^+ + K\right]\xi(\lambda) = 0,$$

де $|\Lambda|$ – ціле число, $\varepsilon = ER^2/2$; $Z^{\pm} = (Z_a \pm Z_b)\cdot R$, A(R) – постійна розділення; $\Phi(\varphi) = \exp(i\Lambda\varphi)$.

Видно, що рішення рівняння Шредінгера для електрона, що

знаходиться в полі N-кулонівських центрів, розташованих уздовж прямої, зводиться до рішення вже відомої задачі про електрон у полі двох кулонівських центрів. Як приклад на ***рис. 12*** приведені залежності E(R) електронних термів деяких лінійних ланцюжкових молекул.

В результаті фізико-математичного моделювання встановлено, що стійкість ланцюжка визначається його складом, співвідношенням С/Н та енергією хімічного зв'язку С-С. Міра стійкості зменшується у такій послідовності: C_2H_6 $\rightarrow C_3H_8$ $\rightarrow C_4H_{10}$ $\rightarrow C_5H_{12}$, відповідно до якої співвідношення С/Н збільшується (0,333 $\rightarrow$0,375 $\rightarrow$0,400 $\rightarrow$0,416), а енергія зв'язку зменшується. Але доказів немає, що така закономірність буде аналогічною і для інших вуглеводневих ланцюжків.

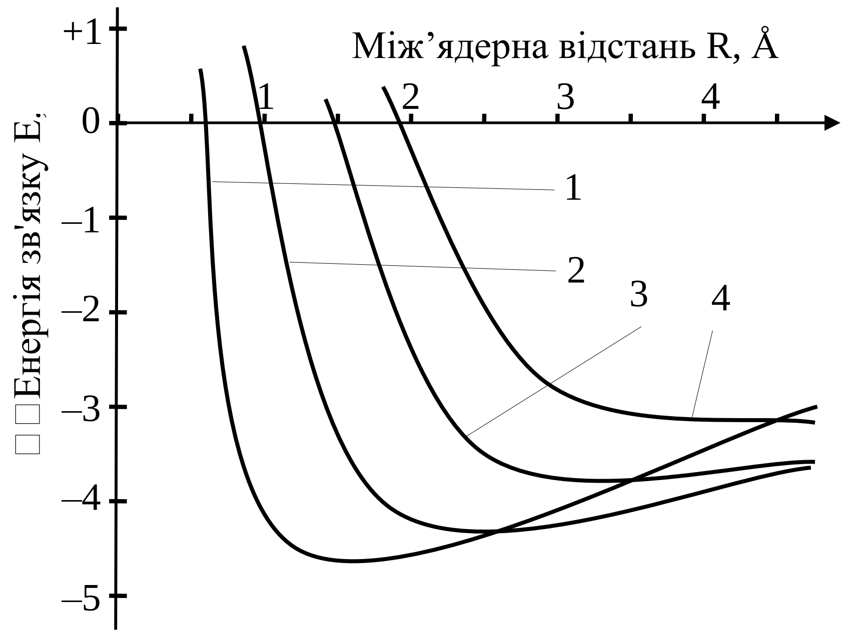


Рисунок 12 – *Електронні терми на прикладі деяких вуглеводневих ланцюжків: 1 – C_2H_6; 2 – C_3H_8; 3 – C_4H_{10}; 4 – C_6H_9*

Таким чином, надано теоретичне обґрунтування фізико-хімічного механізму впливу точкових зарядів нерівноважної низькотемпературної плазми і вторинної плазми, утвореної із атомів анода у проміжку між електродами, на стійкість хімічних зв’язків молекул газу повітряної атмосфери. Розроблені теоретичні основи динаміки високошвидкісних селективних хімічних реакцій, що обумовлені об’ємними і поверхневими процесами у нерівноважній низькотемпературній плазмі газового розряду. Фізико-математичні моделі використані для вирішення проблеми негативного впливу дугогасильних процесів в оболонках вибухозахищених та рудникових апаратів, на порядок підвищити надійність роботи шахтних та рудникових апаратів захисту та керування технологічними комплексами.

Створена методика квантово-механічних розрахунків є новою у квантовій хімії. За допомогою методики з'являється можливість одержувати такі теоретичні результати, що передбачують поведінку частинок якої завгодно речовини при їх взаємодії. Тобто методика може надавати прогнозну, але точну оцінку імовірним фізико-хімічним сценаріям, що протікають у речовині під час тих чи інших збуреннях.

Заряджені поверхневі структури конденсованих середовищ, кластерні молекулярні системи та інші часто описуються за допомогою лінійних атомних ланцюжків. У зв'язку з цим вирішена задача квантування електрона в полі N-кулонівських центрів. Знайдені перетворення дозволили звести рівняння Шредінгера для ланцюжка до двоцентрової задачі. Разом з цим, одержано аналітичне рішення задачі про вплив третього кулонівського центру на ланцюжкову структуру.

Таким чином, основні фізичні уявлення про елементарні акти хімічних реакцій викладені на прикладі реакцій в газі. Проте подібну інформацію автори використовували при дослідженні процесів на твердих поверхнях [9], на межі розподілу фаз [41]. Багато якісних

особливостей самого акту хімічного перетворення в газі і в конденсованому середовищі однакові, але в першому випадку вони виступають в чистому вигляді, не ускладнені проблемою взаємодії реакційного центру з середовищем.

Для оцінки стійкості атомно-молекулярних систем розроблено фізико-математичну модель розрахунку електронних термів молекул з використанням квантово-механічної моделі визначення стану електрона в полі двох кулонівських центрів. Розроблено новій підхід, що враховує поляризацію електронних остовів при їх взаємному впливі один на одного, отримані рішення рівняння Пуассона в еліпсоїдальній системі координат для находження потенціалів, які утворюються валентними електронами, що дозволяє враховувати додаткове екранування ядерного потенціалу електронами, що забезпечують хімічний зв'язок в молекулі.

Вперше були встановлені фізичні явища, визначені їх якісні та кількісні параметри, які призводили до катастрофічно швидкого руйнування апаратів управління й захисту на 660 та 1140 В. Результати цих досліджень визначили шляхи подальшого удосконалення вибухозахищених та рудникових електричних апаратів на напругу вище 500 В. Були створені комутаційні апарати з герметизованими та з вакуумними дугогасильними камерами, термін служби яких 5…6 і більше років. Виробництво таких апаратів в Україні було налагоджено на Торезькому електротехнічному заводі та підприємстві „Полярон" м. Львів.

ВИСНОВОК

Встановлено нове явище руйнування хімічних зв’язків молекул у полі точкового електричного заряду, на підставі якого запропоновано фізичний механізм каталітичної дії точкового заряду та розроблено квантову динаміку елементарних актів, що відображають фізико-хімічні особливості високошвидкісних реакцій в рудниковій атмосфері, обумовлених об’ємними та поверхневими процесами у нерівноважній низькотемпературній плазмі газового розряду.

Надано теоретичне обґрунтування фізичного механізму впливу точкових зарядів нерівноважної низькотемпературної і вторинної плазми у проміжку між електродами на стійкість хімічних зв’язків молекул, що дозволило вирішити проблему негативного впливу дугогасильних процесів в вибухозахищених оболонках і на порядок підвищити надійність роботи шахтних та рудникових апаратів захисту та управління технологічними комплексами.

Вперше в області квантової хімії розроблено фізико-математичну модель поведінки хімічного зв'язку молекули в полі точкового електричного заряду – кулонівського центру та модель динаміки елементарного акту хімічної реакції у газі під час впливу зовнішнього поля. Основну теоретичну трудність представляло рішення задачі про поведінку двоатомної молекули в полі кулонівського центру (іону металу) тому у даній роботі були використані результати наших попередніх досліджень в області кінетики утворення нової фази. Деякі основні особливості вирішення задач запропонованої моделі наступні.

Рішення рівняння Пуасона (усередненого по напрямах в просторі), знайдені в наближенні центрального поля електричного потенціалу, створюваного зв'язаними електронами. Заряди ядра, що входять в одержані вирази, розраховувалися за правилом Слетера. Розроблений

новий підхід, який враховує поляризацію електронних остовів при їх взаємному впливі один на одного. Разом з цим, одержані рішення рівняння Пуассона в еліпсоїдальній системі координат для знаходження потенціалів, створюваних валентними електронами. Це дозволяє врахувати додаткове екранування ядерного потенціалу електронами, що забезпечують хімічний зв'язок в молекулі. Розрахунки показали, що така модель дозволяє надавати не тільки якісну, але й кількісну оцінку поведінки дво- і триатомних молекул. Слід підкреслити, що модель не передбачає яких-небудь інших взаємодій, а дає лише можливість зрозуміти динаміку елементарного акту хімічної реакції, тобто взаємодії однієї молекули з одним іоном певної валентності.

Вперше встановлені закономірності поведінки хімічного зв'язку і його енергії $E(Z^{(\pm)};R)$ у присутності іонів (де E – енергія хімічного зв'язку, R – відстань між атомами, Z± – знак і величина заряду іона) залежно від відстані між молекулою та іоном, валентності іона, напруженості зовнішнього електричного поля та інших параметрів. Оскільки реальна температура фізичної, хімічної та біологічної систем завжди перевищує 0 К, то не важко зрозуміти, що із збільшенням температури функції $E(Z^{(\pm)};R)$ матимуть тенденцію до більш сильної положистості. Тобто збільшення температури системи приводить до розриву зв'язків молекул на таких відстанях від точкових зарядів, які перевищують у рази характерні міжатомні відстані у твердому тілі.

Встановлено, що відстань від іона, на якому відбувається розрив зв'язку, росте із збільшенням валентності іона, густини розподілу зарядів на поверхні або із збільшенням температури за інших рівних умов та із зменшенням енергії зв'язку молекули. Так у молекул CO_2 розрив зв'язків відбувається на більших відстанях від заряду ніж молекул CO.

Розроблена модель розрахунку електронних молекулярних термів з урахуванням екранування ядерних потенціалів електронними остовами

зв'язаних електронів. Апробація моделі здійснювалася при оцінюванні електронних термів двоатомних молекул CO, O_2, N_2, LiH, H_2, Li_2, HCl та інші. Особлива увага приділялася розробці методики розрахунків рівнів коливально-збуджених станів молекул газу. Ці роботи є дуже важливими при дослідженнях хімічних реакцій, що протікають у повітрі під час електричного розряду в газах.

Відкрита нова закономірність розвитку високошвидкісних фізико-хімічних реакцій в рудниковій атмосфері, обумовлена об'ємними і поверхневими процесами у нерівноважній низькотемпературній плазмі газового розряду, що супроводжуються руйнуванням молекул та утворенням нових сполук під впливом електричного поля точкових зарядів як каталізаторів хімічних процесів.

Оскільки осередки плазми під час розряду виникають не тільки у газі, а і на металевих поверхнях катоду вирішувалося питання відносно сценарію поверхневих хімічних реакцій. Встановлено, що для розриву хімічного зв'язку необхідною і достатньою умовою є наявність точкового заряду, дія його поля на молекулу в процесі зближення молекули із зарядом на відстань, при якій зв'язок молекули руйнується. В цілому ж активність хімічних реакцій на поверхнях росте із збільшенням температури системи за рахунок збільшення амплітуди коливань поверхневих атомів.

Розроблений квантово-механічний метод розрахунку стійкості речовини, заснований на рішенні задачі про рух електрона в полі двох кулонівських центрів, що враховує вплив третього кулонівського центру на хімічний зв'язок. Метод апробований при розрахунку стійкості лінійних ланцюжків атомів водню і вуглецю. Одержані електронні терми і міжатомні відстані задовільно узгоджуються з експериментальними даними. Рішення квантово-механічної двоцентрової задачі узагальнено на N-кулонівських центри. Цей підхід дозволив одержати рішення задачі

квантування електрона в полі лінійного молекулярного ланцюжка. Зокрема, показано, що при збільшенні кількості валентних електронів підвищується мінімум енергії ланцюжка і збільшуються міжцентрові відстані. При певній кількості «зайвих» електронів ланцюжок стає нестійким.

За даними офіційних джерел інформації з кожним роком зростає негативний вплив результатів діяльності людини на стан навколишнього середовища, заглиблюються встановлені раніше проблеми та ускладнюється їх вирішення, збільшується число і концентрація викидів антропогенних речовин у атмосферу і таке інше. Значна частина атмосферних викидів, що обумовлена горінням палива, надходить від теплових електростанцій. Внесок у забруднення атмосфери із щорічним збільшенням темпів роблять підприємства хімічної, металургійної та нафтопереробної галузей. Головними компонентами згоряння та переробки хімічної продукції є оксиди вуглецю, сірки, азоту. Запропонована модель може бути корисною у проектуванні запобіжних заходів щодо зниження навантаження на екологічний стан навколишнього середовища антропогенних речовин.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Новоселов Ю.Н., Суслов А.И., Кузнецов Д.Л. Воздействие импульсных пучков электронов на примесь сероуглерода в воздухе // ЖТФ. – 2003. – Том 73, вып. 6. – С. 123-129.

2. Penetrante Ed.B.M., Schultheis S.E. Non-thermal Plasma Techniques for Pollution Control // NATO ASO Series. – Vol. G34/ – Berlin; Heidelberg, 1993. – Pt. A, B.

3. Petrov A.A., Amirov R.H, Samoylov I.S. On the Nature of Copper Cathode Erosion in Negative Corona Discharge // IEEE Transactions on Plasma Science. – 2009. – V. 7, No. 7. – P. 1146-1149.

4. Денисов Г.В., Новосёлов Ю.Н., Ткаченко Р.М. Удаление оксидов азота из дымовых газов с примесью диоксида серы импульсными пучками электронов // Письма в ЖТФ. – 2001. – Т. 27, вып. 7. – С. 74-79.

5. Денисов Г.В., Кузнецов Д.Л., Новосёлов Ю.Н. и др. Влияние оксидов азота на удаление диоксида серы из дымовых газов импульсными пучками электронов // Письма в ЖТФ. – 2001. – Т. 27, вып. 12. – С. 1–5.

6. Денисов Г.В., Новосёлов Ю.Н., Ткаченко Р.М. Удаление оксидов азота из воздуха при воздействии импульсного пучка электронов // Письма в ЖТФ. – 1998. – Т .24, вып. 4. – С. 53-56.

7. Денисов Г.В., Новосёлов Ю.Н., Ткаченко Р.М. Диссоциация оксидов азота под действием импульсного пучка электронов // Письма в ЖТФ. – 2000. – Т. 26, вып. 16. – С. 30-34.

8. Пикаев А.К. Современное состояние применений ионизирующего излучения для охраны окружающей среды. III. Осадки сточных вод, газообразные и твёрдые системы // ХВЭ. – 2000. – Т. 34, № 3. – С. 163-176.

9. Соболев В.В. Синтез алмаза. III. Теоретические исследования с

применением квантовомеханических методов расчета / В.В.Соболев, Г.О.Ярковой, А.В.Чернай // Минералогический журнал. – 1994. – № 5/6. – С. 23-30.

10. Амиров Р.Х., Асиновский Э.И., Марковец В.В. Диссоциация водорода в наносекундном разряде // Теплофизика высоких температур. 1984. – Т. 22, № 5. – С. 1002-1004.

11. Амиров Р.Х., Асиновский Э.И., Костюченко С.В. Распад плазмы SF_6 после наносекундного пробоя // Теплофизика высоких температур. – 1991. – Т. 29, № 4. – С. 671-677.

12. Amirov R.H. Removal of NOx and SO_2 from Air Excited by Streamer Corona: Experimental Results and Modeling / R.H. Amirov, J.O. Chae, Yu.N. Desiaterik, E.A. Filimonova, M.B. Zhelezniak // Japan Journal of Appl. Phys. – 1998. – Vol. 37, Part 1, No. 6A. – P. 3521-3529.

13. Petrov A.A., Amirov R.H, Samoylov I.S. On the Nature of Copper Cathode Erosion in Negative Corona Discharge // IEEE Transactions on Plasma Science. – 2009. – V. 7, No. 7. – P. 1146-1149.

14. Словецкий Д.И. Механизмы химических реакций в неравновесной плазме. – М.: Наука, 1980. – 380 с.

15. Русанов В.Д., Фридман А.А., Шолин Г.В. Физика химически активной плазмы с неравновесным колебательным возбуждением молекул // Успехи физических наук. – 1981. – Т. 134, вып. 2. – С. 185-235.

16. Русанов В.Д., Фридман А.А. Физика химически активной плазмы. – М.: Наука, 1984. – 416 с.

17. Верещагин К.А., Смирнов В.В., Шахатов В.А. Исследования колебательной кинетики молекул азота на стадиях горения и послесвечения импульсного разряда методом спектроскопии когерентного антистоксова рассеяния света // ЖТФ. – 1997. – Том 67Б, № 5. – С. 34-42.

18. О механизме ионизации молекул азота в самостоятельном разряде / Л.Г.Большаков, Ю.Б.Голубовский, В.М.Тележко, Д.Г.Стоянов // ЖТФ. – 1990. – Том 60, вып. 6. – С. 53-58.

19. Энергоснабжение высокопроизводительных угледобывающих комплексов / И.Я.Чернов, Л.Б.Ландкоф, В.В.Шилов, Е.А.Вареник [и др.] // Уголь Украины. – 2002. – № 9.– С. 21-23.

20. Дзюбан В.С., Щуцкий В.И., Житников В.К. Расчет условий бездуговой коммутации цепей питания электромагнитов рудничных электромагнитных пускателей // Енергетика. Изв. ВУЗов. – 1985. – № 11. – С. 3-7.

21. Chernyak V., Naumov V., Yukhimenko V. Spectroscopy of atmospheric pressure air jet plasma in transverse arc discharge. 12-th International Congress on Plasma Physics (ICPP), 25-29 October 2004, Nice (France). (e-print: physics/0410267).

22. О механизме ионизации молекул азота в самостоятельном разряде / Л.Г.Большаков, Ю.Б.Голубовский, В.М.Тележко, Д.Г.Стоянов // ЖТФ.– 1990. – т. 60, в. 6. – С. 53-58.

23. Голубовский Ю.Б., Тележко В.М. Возможности формирования характеристик плазмі в азоте путем изменения скорости колебательной релаксации // ЖТФ. – Т. 54, в. 7. – 1984. – С. 1262-1269.

24. Mikheev P.A., Shepelenko A.A., Kupryaev N.V. et. al. Chemiluminescence reaction of copper atoms and NO_2 in afterglow of DC glow discharge in fast gas stream. Proc. 3-th Int. Symp. on Theor. and Appl. Plasmachemistry (ISTAPC). Ples Ivanovo. – 2002. – V. 1. –P. 120-121.

25. P.A. Mikheev, A.A. Shepelenko, N.V. Kupryaev, A.I. Voronov. Chemiluminescence of copper atoms in afterglow of DC glow discharge in fast gas stream. Proc. 3-th Int. Symp. on Theor. and Appl. Plasmachemistry (ISTAPC). Ples Ivanovo. – 2002. – V. 1. – P. 122-124.

26. Powel J. R., Finkelstein D.. Ball lightning // Amer. Scientist. – 1970. – V. 58, № 3. – P. 262-280.

27. Ярковой Г.О. Функция Грина для задачи электрона в поле двух кулоновских центров / К., 1975. – 12 с. (Препр. АН УССР. Ин-т теор. физики; 75-54Р).

28. Заславская Л.И., Россихин В.В., Ярковой Г.О. О применении двухцентровой функции Грина к расчету поляризуемости молекулы H_2^+ / К., 1976. – 12 с. (Препр. АН УССР. Ин-т теор. физики; 76-94Р).

29. Ярковой Г.О., Заславская Л.И., Россихин В.В. Аналитический расчет потенциальных кривых двухатомных молекул / К., 1977. – 13 с. (Препр. АН УССР. Ин-т теор. физики; 77-134Р).

30. Ландау Л.Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика (нерелятивистская теория). – Издание 6-е, испр. – М.: Физматлит, 2004. – 800 с. – (Теоретическая физика, т. III). – ISBN 5-9221-0530-2

31. Гааз А. Волны материи и квантовая механика (4-е издание). – М.: Книжный дом «Либроком», 2010. – 168 с.

32. Фаддеев Л.Д., Якубовский О.А. Лекции по квантовой механике для студентов-математиков: Учебн. пособие. – Л.: Из-во Ленигр. ун-та, 1980. – 200 с

33. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е.. Химические процессы в газах. – М.: Наука, 1981. – 264 с.

34. Воронин А.И., Ошеров В.И.. Динамика молекулярных реакций. – М.: Наука, 1990. – 422 с. – ISBN 5-02-001463-X.

35. Уманский С.Я. Теория элементарного акта химического превращения в газе. – М.: Интеллект, 2009. – 408 с.

36. Sobolev V. The evolution of molecules chemical bonds stability in the field of surface charges // Scientific Reports on Resourse Issues 2010. Volume 1. – Freiberg (Germany): TU Bergakademie Freiberg, 2010. – P. 186-193.

37. Соболев В.В. Закономерности изменения энергии химической связи в поле точечного заряда // Доп. НАН України. – 2010. – №4. – С. 88-95.

38. Соболев В.В., Чернай А.В., Шарабура А.Д. и др. О возможном механизме каталитического действия свежеобразованной поверхности при разрушении горных пород взрывом // Высокоэнергетическая обработка материалов. Т.1.-Д.: ГГАУ, 1995.-С.111-115.

39. Соболев В.В., Чернай А.В., Черняк С.А. Роль электрического тока в стимулировании деструктивных процессов в каменном угле // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказкий регион. Техн. науки. – 2006. – Приложение №9. – С. 45-51.

40. Соболев В.В. Об устойчивости химической связи в поле точечного заряда // Физика и техника высокоэнергетической обработки материалов. – Д.: Арт-Пресс, 2007. – С. 185-198.

41. Механизм каталитического действия горных пород при взрывном разрушении / В.В.Соболев, А.В.Чернай, А.А.Музыров // Химическая физика процессов горения и взрыва. – Черноголовка: ЧИХФ РАН. – Т. 1, ч. 1. – 1996. – С. 60-62.

ДЛЯ НОТАТОК

ДЛЯ НОТАТОК

ДЛЯ НОТАТОК

Наукове видання

Соболєв Валерій Вікторович, д.т.н., професор
Баскевич Олександр Семенович, к.ф.-м.н.
Вареник Євген Олександрович, к.т.н.

ЕЛЕКТРОСТИМУЛЬОВАНІ ХІМІЧНІ РЕАКЦІЇ В АТМОСФЕРІ ВУГІЛЬНИХ ШАХТ

монографія

Підп. до друку 05.05.2015 р. Формат 60х84 1/16. Папір офсет.
Надруковано на різографі Gestetner 6123CP. Умов. друк. арк. 5
Тираж 300 прим. Зам. № 38-15

Видавництво та друкарня "Технологічний Центр"
Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи ДК №4452 від 10.12.2012
Адреса: 61145, м. Харків, вул. Шатилова дача, 4